N° d'ordre :

THESE

présentée à la

Faculté des Sciences de l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université

par

Jean - Pierre DENIS

SUJET de la THESE : Etude spectroscopique des ions Tb^{3+} et Ce^{3+}, et du couple Tb^{3+} - Ce^{3+} dans les orthophosphates de structure monazite.

Soutenue le 20 Avril 1972 devant la commission d'Examen

M. J. MATTLER.....Président

MM. M. FAYARD.....
J. JANIN..... } Examinateurs
J. LORIERS.....
J.P. BRIFFAUT.....

PARIS 1972

N° d'ordre :

THESE

présentée à la

Faculté des Sciences de l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université

par

Jean - Pierre DENIS

SUJET de la THESE : Etude spectroscopique des ions Tb^{3+} et Ce^{3+}, et du couple Tb^{3+} - Ce^{3+} dans les orthophosphates de structure monazite.

Soutenue le 20 Avril 1972 devant la commission d'Examen

M. J. MATTLER.....Président

MM. M. FAYARD.....
J. JANIN.....
J. LORIERS.....
J.P. BRIFFAUT.....
} Examinateurs

PARIS 1972

UNIV.
LEIDEN
BIB.

Cette thèse a été effectuée au laboratoire des TERRES RARES du CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE sous la direction de Monsieur LORIERS.

Par sa haute compétence et ses qualités humaines, je lui dois d'avoir pu mener à bien ce travail; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur MATTLER qui a bien voulu m'autoriser à présenter cette thèse et qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen.

A Monsieur le Professeur JANIN j'exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté a mon travail. Je suis très heureux qu'il ait accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur FAYARD qui a bien voulu faire partie de mon jury.

Je tiens à exprimer enfin ma très sincère reconnaissance à Monsieur BRIFFAUT. Ses conseils éclairés et sa collaboration de tout instant, m'ont été très précieux.

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : PREPARATIONS ET PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES.

1.1 Préparations chimiques. 1
1.1.1 Frittage. 1
1.1.2 Coprécipitation totale. 2
1.1.3 Coprécipitation partielle. 2
1.1.4 description des composés préparés en vue des études de luminescence. 3
1.2 Cristallographie. 5

CHAPITRE 2 : RESULTATS SPECTROSCOPIQUES.

2.1 Techniques et appareillages. 8
2.1.1 Techniques. 8
2.1.2 Appareillages. 9
2.2 Résultats expérimentaux. 11
Introduction
2.2.1 Résultats relatifs aux ions Tb^{3+} et Ce^{3+}. 12
2.2.1.1 Résultats spectroscopiques de l'ion Tb^{3+} dans $LaPO_4$, $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$ et $CePO_4$. 12
2.2.1.2 Résultats spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} dans $LaPO_4$, et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$. 23
2.2.2 Résultats relatifs au couple Tb^{3+}–Ce^{3+}. 31

CHAPITRE 3 : INTERPRETATION DES RESULTATS.

3.1 Explications des spectres de Tb^{3+} et Ce^{3+}. 34
3.1.1 Généralités sur les spectres de lanthanides dans les solides. 34
3.1.2 Spectroscopie de l'ion Tb^{3+}. 38
3.1.3 Spectroscopie de l'ion Ce^{3+}. 41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549210_0013

3.2 Interactions entre lanthanides. 43
3.2.1 Généralités sur les transferts d'énèrgie. 43
3.2.2 Mise en évidence d'un transfert d'énèrgie entre Ce^{3+} et Tb^{3+} dans les orthophosphates. 45
3.2.3 Discussion des résultats expérimentaux. 46
A)Détèrmination du type de transfert Tb-Ce 46
B)Intèrprétation des interactionsCe-Ce,Tb-Tb,Ce-Tb dans les orthophosphates. 48

CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

Les ions trivalents (et divalents) des lanthanides se caractérisent par une couche 4f incomplète qui leur confère des propriétés optiques spécifiques, se manifestant en particulier par des spectres de raies de luminescence caractéristiques.

Depuis une dizaine d'années les lanthanides ont fait l'objet de nombreux travaux. En raison de ses remarquables propriétés de fluorescence ionique l'europium trivalent a été le plus souvent utilisé.

Des intensités de fluorescence importantes ayant été obtenues avec l'orthophosphate de cérium, activé au terbium, nous avons consacré notre travail à l'étude des ions terbium et cerium dans des matrices isoanioniques Ln^{3+} PO_4^{3-} de structure monoclinique de type monazite. Nous avons mis en évidence le rôle important joué par le cérium.Son rôle est double en ce sens que sa présence permet d'obtenir une intensification des raies de fluorescence et, d'autre part dans certains cas, une modification de la répartition spectrale de l'émission . Ces influences s'opèrent par des processus inter-ioniques d'absorption et de transfert d'énergie, ou par modification du champ cristallin autour de l'ion émetteur.

Les préparations chimiques, le contrôle des structures par diffraction de rayons X, l'étude des spectres d'absorption, de fluorescence et d'excitation sous excitation ultraviolette ont été les principaux éléments de ce travail.

C H A P I T R E 1

PREPARATIONS ET PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

1.1 - PREPARATIONS

Les orthophosphates de lanthanides et celui de thorium-strontium, de formules respectives $LnPO_4$ et $Th_{0,5}\ Sr_{0,5}PO_4$, peuvent se préparer à l'état polycristallin, soit par réaction à températures élevées de mélanges d'oxydes et de sels des éléments constituants (1), soit par coprécipitation totale de solutions de lanthanides, ou de thorium et de strontium par un phosphate d'ammonium ou alcalin, suivie de traitements thermiques (2). Nous avons utilisé également les deux méthodes précédentes de préparation ainsi qu'une troisième méthode hybride de coprécipitation partielle en cas de dopage.

1.1.1 - Première méthode : frittage

Les orthophosphates de lanthanides et de thorium-strontium sont obtenus par calcinations d'un mélange d'oxydes ou de sels correspondants et de phosphate d'ammonium diammonique. Le mélange est porté à une température voisine de 800°C pendant une heure environ, puis la masse est refroidie et broyée dans un mortier en agathe et ensuite retraitée à 1 150°C pendant 6 heures.

L'orthophosphate anhydre se forme suivant la réaction :

$$Ln_2O_3 + 2(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow 2LnPO_4 + 4NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow$$

ou

$$ThO_2 + SrCO_3 + 2(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow Th\ Sr(PO_4)_2 + CO_2\uparrow + 4NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow$$

Pour les ions lanthanides normalement trivalents, cette méthode donne des résultats satisfaisants (exemple $Ln^{3+} = La^{3+}$). Toutefois, dans le cas de la préparation du phosphate céreux $CePO_4$, la réduction du cérium Ce^{4+} en Ce^{3+} à partir du bioxyde CeO_2 est délicate ; elle est facilitée en traitant le mélange d'oxyde de cérium et de phosphate d'ammonium par un courant d'hydrogène et d'azote à 1 100°C pendant 6 heures.

Ont été préparés par cette méthode $LaPO_4$, $CePO_4$ et $Th_{0,5}\ Sr_{0,5}\ PO_4$.

1.1.2 - Deuxième méthode : coprécipitation totale

Les préparations par coprécipitation totale que nous avons effectuées ont été faites à partir de solutions titrées de nitrates ou chlorures de lanthanides et de phosphate d'ammonium diammonique. Les solutions sont mélangées et portées à 80°C (Ph = 4). La précipitation n'est complète qu'au bout d'une heure environ. Le précipité obtenu est filtré, séché quelques heures à l'étuve (150°C), puis calciné à température élevée (1 150°C pendant 4 heures).

Voici un exemple de réaction avec le nitrate céreux :

$$Ce(NO_3)_3 + (NH_4)_2\,HPO_4 \longrightarrow CePO_4 + HNO_3 + {}_2NH_4NO_3$$

Ont été préparés par cette deuxième méthode $LaPO_4$ et $CePO_4$

1.1.3 - Troisème méthode : coprécipitation partielle

Cette méthode consiste à préparer un coprécipitat d'oxalate de lanthanide et éventuellement d'oxalate mixte Th-Sr et à le faire réagir avec le phosphate d'ammonium diammonique.

L'oxalate est obtenu en précipitant une solution de chlorures ou de nitrates par une solution saturée d'oxalate d'ammonium, à 80°C (réaction 1). Le pH à la fin de la précipitation est 4,5. Le précipité est filtré, lavé, puis séché à l'étuve à 180°C pendant 12 heures. L'oxalate est ensuite mélangé avec le phosphate d'ammonium. Le mélange ainsi constitué est calciné suivant les paliers de températures :

1 heure à 600°C ; 1 heure à 850°C ; 4 heures à 1 150°C

Le composé se forme suivant la réaction 2

$${}_2A(NO_3)_3 + {}_3(NH_4)_2\,C_2O_4 \longrightarrow A_2(C_2O_4)_3 + {}_6NH_4NO_3 \quad \text{(réaction 1)}$$

$$A_2(C_2O_4)_3 + {}_2(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow {}_2APO_4 + {}_3CO_2\uparrow + {}_3CO\uparrow + {}_4NH_3\uparrow + {}_3H_2O \quad \text{(réaction 2)}$$

A = Ln ou $\frac{1}{2}$ (Th, Sr)

1.1.4 - Description des composés préparés en vue des études de luminescence

Les orthophosphates ont été activés au terbium et au cérium. Ces deux activateurs substituant une partie des cations métalliques suivant les formules générales :

$$Ln_{1-x-y}\ Tb_x\ Ce_y\ PO_4$$

$$(Th_{0,5}\ Sr_{0,5})_{1-x-y}\ Tb_x\ Ce_y\ PO_4$$

Nous avons utilisé la troisième méthode de préparation (coprécipitation partielle). Elle permet, en particulier, d'éliminer, grâce au passage par les oxalates, certaines impuretés génantes comme le fer, tout en gardant les avantages de la coprécipitation du point de vue de l'homogénéité de la préparation des activateurs. Les orthophosphates se présentent sous la forme de poudres blanches.

Pour les préparations, les oxydes de lanthanides avaient une pureté égale ou supérieure à 99,99 %. Les sels de lanthanides, de thorium et de strontium, ainsi que les phosphates étaient des produits purs pour analyses.

Les diverses séries de composés qui ont été préparés, sont données dans le tableau ci-dessous :

$La_{1-x}Tb_xPO_4$	$Ce_{1-x}Tb_xPO_4$	$Th_{\frac{1-x}{2}}Sr_{\frac{1-x}{2}}Tb_xPO_4$	$0 \leqslant x \leqslant 0,15$
$La_{1-y}Ce_yPO_4$		$Th_{\frac{1-y}{2}}Sr_{\frac{1-y}{2}}Ce_yPO_4$	$0,01 \leqslant y \leqslant 1$
$La_{1-x-y}Tb_xCe_yPO_4$		$Th_{\frac{1-x-y}{2}}Sr_{\frac{1-x-y}{2}}Tb_xCe_yPO_4$	$0,05 \leqslant x \leqslant 0,15$ $0,01 \leqslant y \leqslant 1$

Remarque

Tous les composés activés au cérium et préparés à l'aide des deux premières méthodes sont légèrement colorés ; leur coloration varie du blanc jaunâtre au vert pâle suivant les concentrations de cérium. Comme nous l'avons déjà précisé, la réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} étant délicate, on peut donc penser que ces composés renferment une quantité non négligeable de phosphate cérique $Ce_3(PO_4)_4$. Bien qu'un traitement thermique permette de transformer en grande partie le phosphate cérique en phosphate céreux (3), (4), les composés obtenus présentent des lacunes dûes à un excès d'anhydride phosphorique. La réduction du cérium peut s'écrire :

$$2Ce_3(PO_4)_4 \longrightarrow 6CePO_4 + P_2O_5 + 3/2O_2\uparrow$$

Les considérations précédentes nous ont amenés à choisir la troisième méthode pour obtenir des orthophosphates stoechiométriques activés au cérium.

1.2 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les orthophosphates anhydres $LnPO_4$, où Ln désigne un élément du groupe des terres cériques, sont dimorphes. Ils présentent une forme monoclinique (5), isomorphe à celle de la monazite, et une forme hexagonale (6) qui, par chauffage à température modérée se transforme en variété monoclinique.

Nous avons vérifié par des diagrammes de diffraction de R.X. de type Debye-Scherrer que les composés préparés sont monocliniques. Ces diagrammes sont caractéristiques du groupe spatial C_{2h}^5 (P2 1/n) (7a, 7b, 7c, 7d, 5, 7e). La maille élémentaire contient 4 molécules de $LnPO_4$. Le cation est entouré par 8 atomes d'oxygène (8a, 8b). La symétrie ponctuelle des sites cationiques est C_1.

Nous avons utilisé un diffractomètre Seiffert équipé d'un tube à anti-cathode de cuivre et d'une chambre de 360 mm de circonférence. Les figures 1 , 1 bis, 1 ter montrent les enregistrements des diagrammes de $LaPO_4$, $CePO_4$, $Th_{0,50}\ Sr_{0,50}PO_4$ avec $10° \leqslant \theta \leqslant 20°$. A partir de ces diagrammes, nous avons déterminé les distances des plans réticulaires. D'après les travaux de MOONEY et SLATER (8a) et de CARRON (9), nous avons vérifié les valeurs des paramètres de la maille a, b, c et l'angle β en utilisant la formule :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{h^2}{b^2 \sin^2\beta} - \frac{2hk \cos\beta}{ab \sin^2\beta} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Les valeurs de a, b, c et de l'angle β pour les orthophosphates de lanthane et de cérium, trouvées par les auteurs précédents, sont rassemblées ci-dessous et sont en bon accord avec les nôtres.

Composés	a	b	c	β
$LaPO_4$	6,83	7,05	6,48	103°34'
$CePO_4$	6,76	7,00	6,44	103°38'

Les phosphates mixtes du type $A^{4+}_{0,5}\ B^{2+}_{0,5}\ PO_4$ ou A^{4+} = Th et B^{2+} = Ca, Cd, Pb, Sr cristallisent également dans le système monoclinique.

Notre choix s'est porté sur le thorium et sur le strontium, car ces éléments possèdent des rayons d'ions voisins du lanthane et du cérium.

Ions	La^{3+}	Ce^{3+}	Th^{4+}	Sr^{2+}
R ionique (Å)	1,14	1,07	1,02	1,12

Nous avons contrôlé la bonne cristallisation du composé $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$ à partir des résultats publiés par BOWIE et HORME (10a) et SCHWARTZ (10b).

La formation des composés dopés $La_{1-x-y}Tb_xCe_yPO_4$ et $Th_{\frac{1-x-y}{2}}\ Sr_{\frac{1-x-y}{2}}\ Tb_xCe_yPO_4$ a été vérifiée au moyen de diagrammes de même type que pour $LaPO_4$ et $CePO_4$.

Remarque : des composés du type $A^{4+}_{0,5}\ B^{2+}_{0,5}\ VO_4$ ou A^{4+} = Th et B^{2+} = Ca, Sr ont été utilisés comme matrices pour l'étude des propriétés de fluorescence de l'ion europium (11).

Diagramme de diffraction de rayons X de type DEBYE - SCHERRER

(anticathode en cuivre _ filtre de nickel)

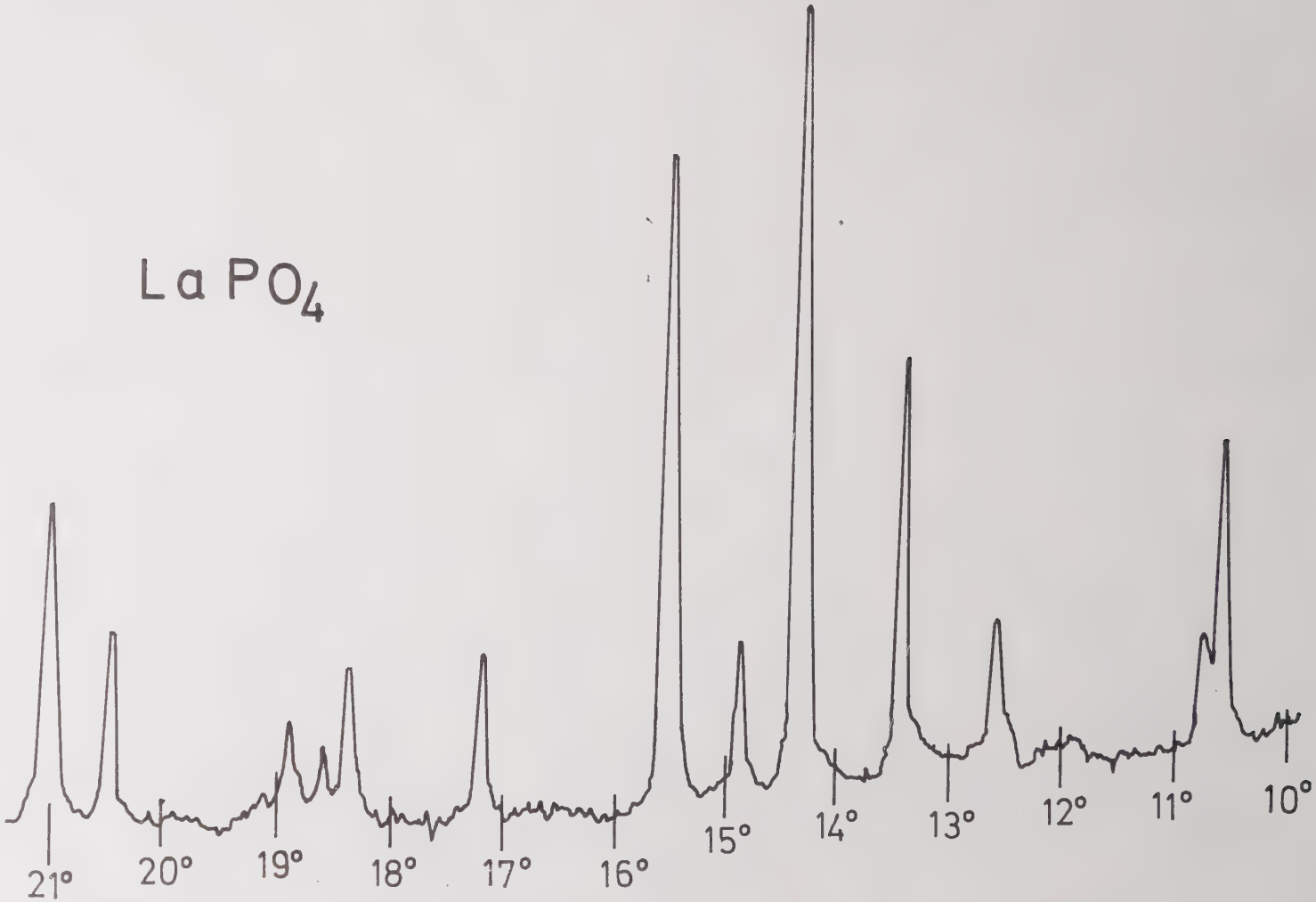


figure : 1

Diagramme de diffraction de rayons X de type DEBYE - SCHERRER

(anticathode en cuivre _ filtre de nickel)

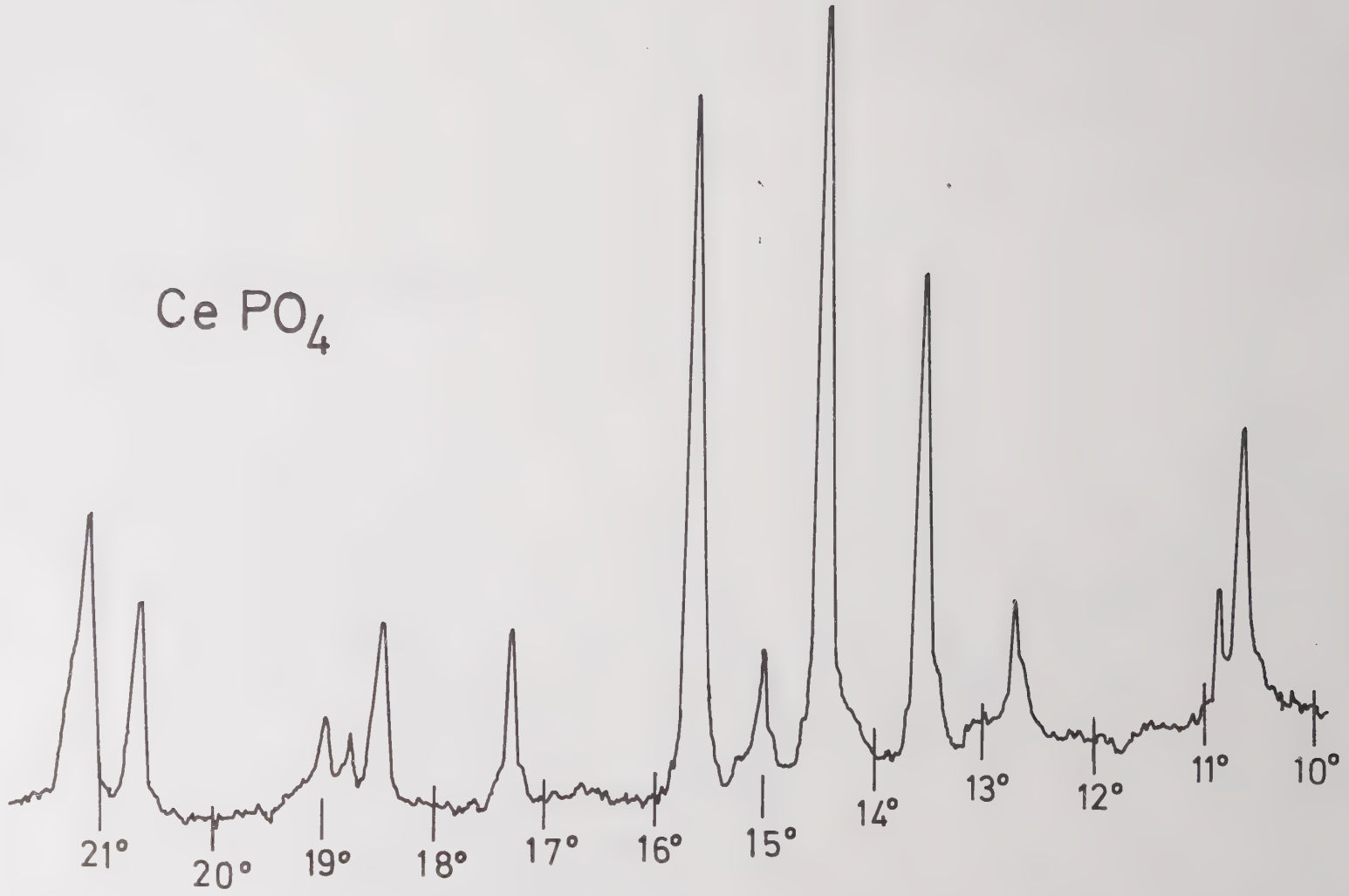


figure : 1 bis

Diagramme de diffraction de rayons X de type DEBYE - SCHERRER

(anticathode en cuivre _ filtre de nickel)

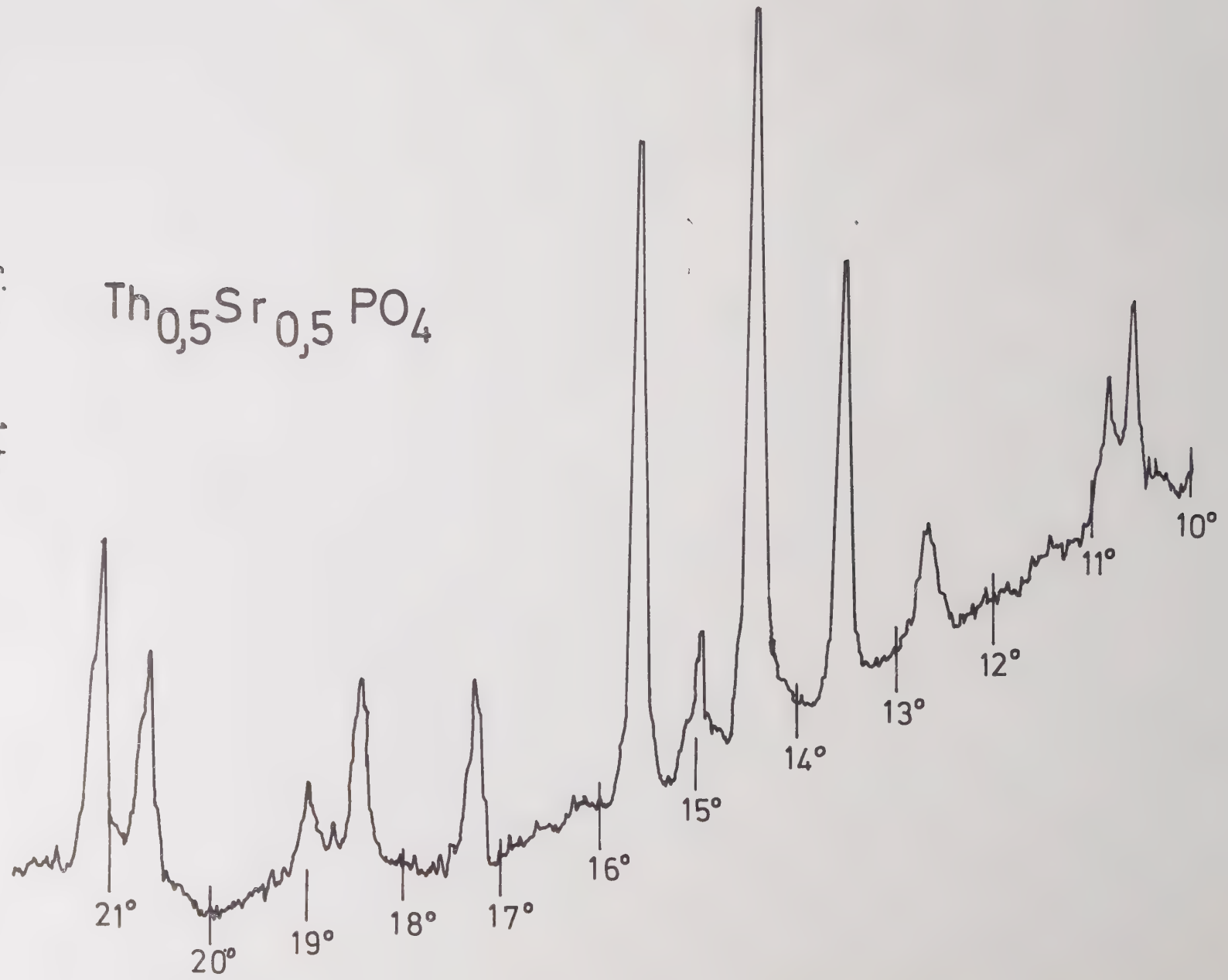


figure : 1 ter

C H A P I T R E 2

RESULTATS SPECTROSCOPIQUES

2.1 - TECHNIQUES ET APPAREILLAGE

2.1.1 - Techniques

Pour les observations spectroscopiques, les échantillons polycristallins ont été collés en couche mince et homogène, soit sur une plaquette en quartz, soit sur un support métallique en duralumin avec un vernis spécial non absorbant et non fluorescent (vernis "Lumina" n° 80).

- Les spectres d'absorption des ions Tb^{3+} et Ce^{3+} ont été observés à 300°K et à 77°K par transmission et par réflexion.

Pour l'étude par transmission, une source lumineuse fournissant un spectre d'émission continu est focalisé au moyen d'une lentille sur l'échantillon, plongé éventuellement dans l'azote liquide d'un vase Dewar à fenêtres transparentes en quartz. Une seconde lentille permet de former l'image de l'échantillon sur la fente d'entrée du spectrographe. La source lumineuse est une lampe à filament de tungstène pour le visible et à vapeur d'hydrogène ou de xénon pour l'ultra-violet. La figure 2 indique le schéma du montage. Pour l'étude par réflexion, la lumière provenant d'une source latérale est focalisée sur l'échantillon, puis diffusée vers la fente d'entrée du spectrographe.

- Les spectres de fluorescence ont été réalisés en irradiant les composés luminescents au moyen d'une lampe à vapeur de mercure, munie d'un filtre interférentiel M.T.O. référence 4284, dont la bande passante, centrée sur 2 510 Å est de 100 Å ; la lumière émise est alors concentrée sur la fente d'entrée du spectrographe.

- L'étude des variations de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration de l'ion actif, a été faite à l'aide d'un montage comprenant une source d'excitation (lampe U.V. avec filtre 2 510 Å ou une lampe à vapeur de mercure émettant principalement à 3 650 Å munie d'un verre de Wood), et un monochromateur d'analyse. Le système de détection comprend un photomultiplicateur et un galvanomètre.

- Les spectres d'excitation monochromatique.

Ces spectres ont été établis en utilisant une source de lumière à émission continue, associée à un monochromateur ultra-violet ; l'ensemble constituant le bloc -excitation. L'analyse a été effectuée comme dans le cas de l'étude des variations des intensités de fluorescence (système de détection). La figure 3 indique le schéma du montage.

2.1.2 - Appareillage

Les spectres d'absorption et de fluorescence ont été enregistrés dans le visible avec un spectrographe à prismes (flint) HUET, type BII (dispersion linéaire : 13 Å/mm à 4 100 Å, 25 Å/mm à 4 700 Å, 60 Å/mm à 6 100 Å) et dans l'ultra-violet avec un spectrographe à prismes en quartz Adam-Hilger (dispersion linéaire 6 Å/mm à 2 000 Å, 8 Å/mm à 2 500 Å, 15 Å/mm à 3 000 Å, 26 Å/mm à 3 500 Å, 40 Å/mm à 4 000 Å. Dans les deux cas, la détection est faite par plaques photographiques (Guilleminot panchro 66, spectroguil U.V. rapides, Kodak II L). Les spectres obtenus ont été densitométrés avec un appareil Vassy.

Pour les mesures d'intensités de fluorescence et de rendements nous avons utilisé :

- 1 monochromateur "Physique et industrie" type Desvignes
  domaine 4 000 - 6 500 Å
  (analyse de la fluorescence du terbium)
- 1 monochromateur quartz "Physique et industrie" type Desvignes, domaine 1 900 - 4 000 Å
  (analyse de la fluorescence du cérium)
- 1 monochromateur "Jobin et Yvon" type Algérie
  domaine 2 000 - 8 000 Å
  (excitation)

- Source d'excitation : lampe xénon, haute pression, OSRAM (150 W), alimentation stabilisée 220 volts, 7,5 A
- Système de détection : photomultiplicateur RCA 931 A avec alimentation H.T. Fontaine 2 KVolts
- Galvanomètre A.O.I.P. type G. 325

Remarque :

L'étalonnage du dispositif d'excitation n'a pas été effectué. De ce fait les intensités des maxima des spectres d'excitation ne peuvent être considérées qu'approchées.

Schéma du montage pour l'étude des spectres d'absorption

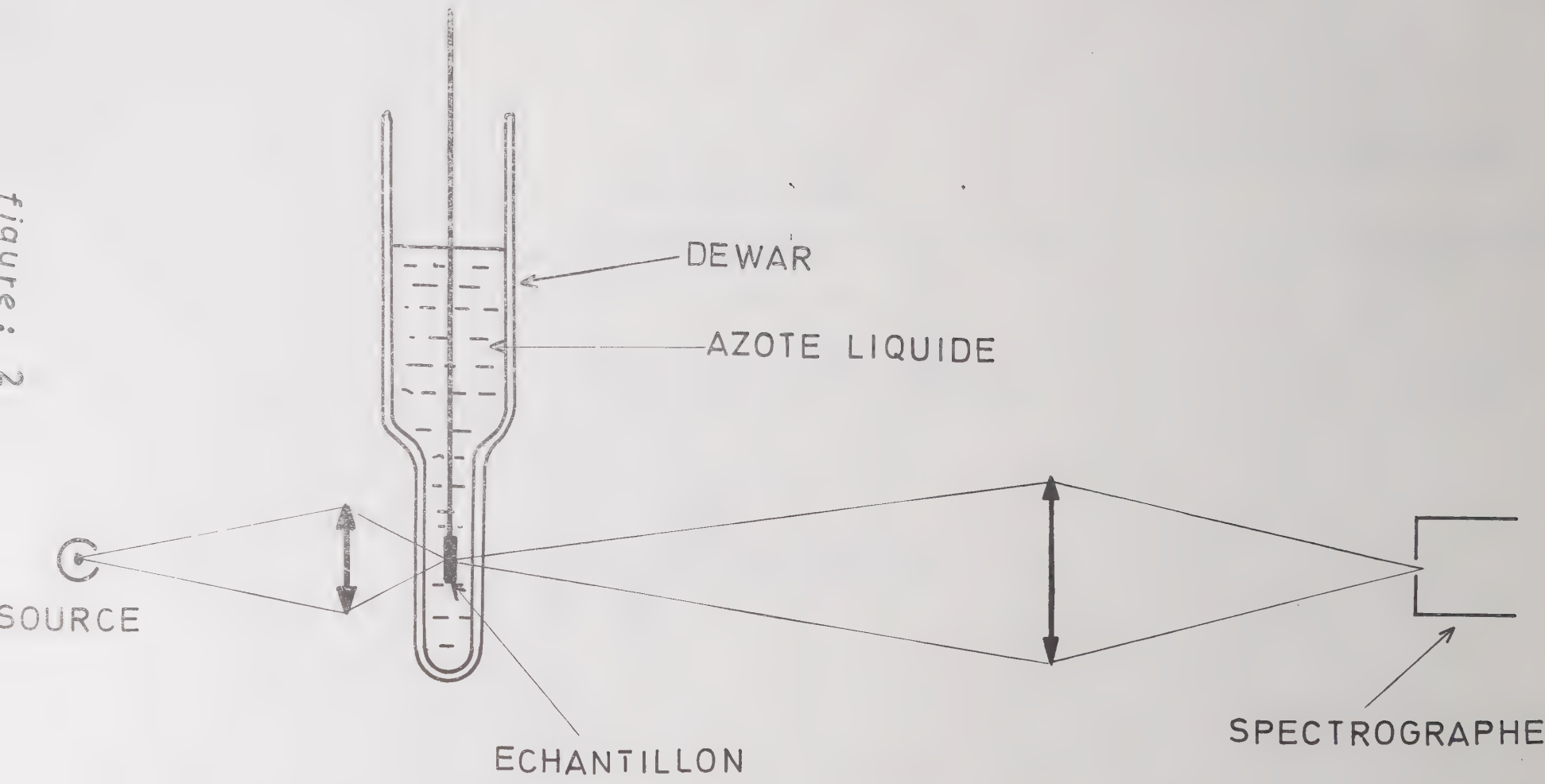


figure : 2

Schéma du montage pour la détermination des Rendements de Fluorescence

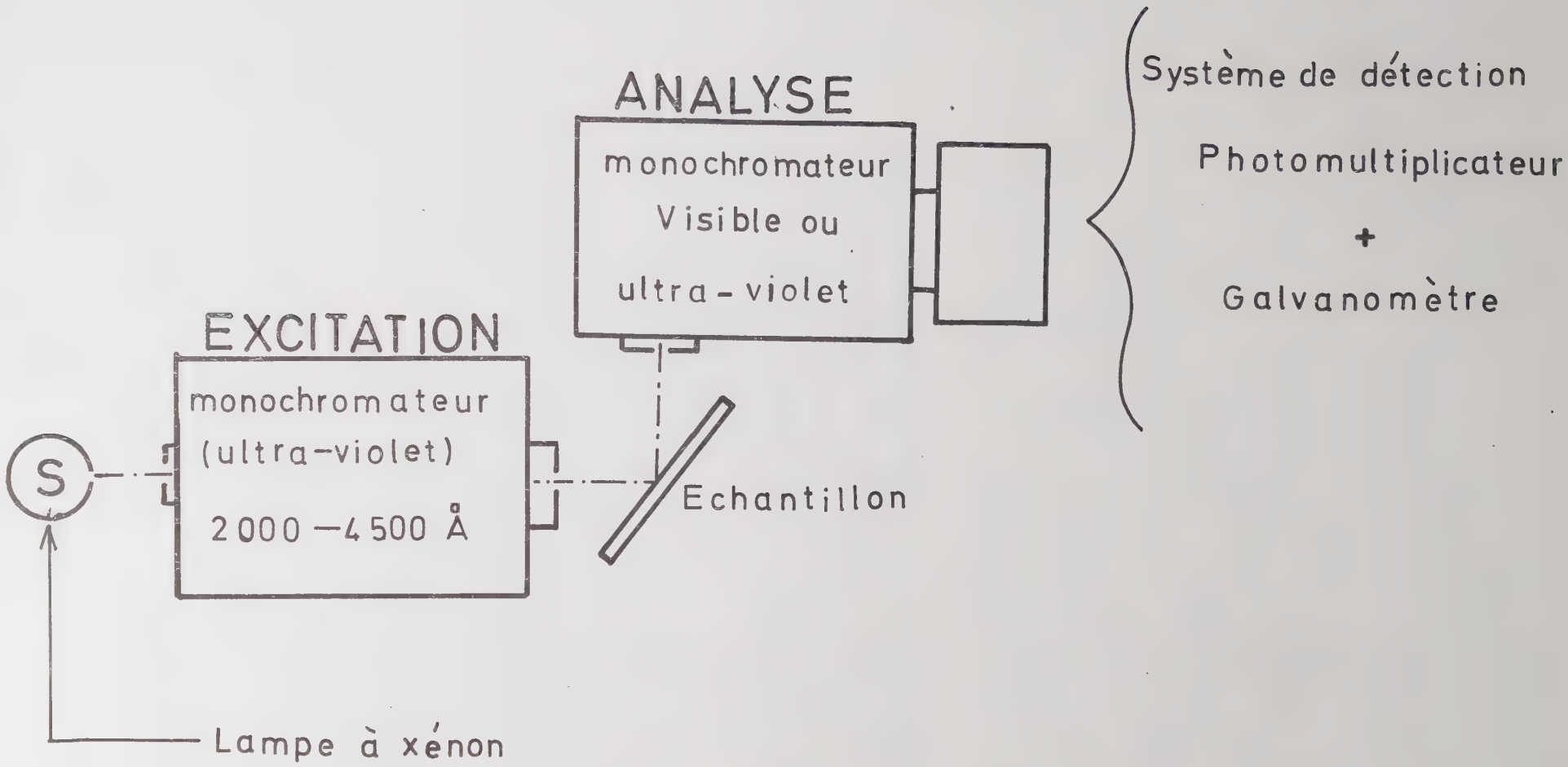


figure : 3

2.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Introduction

Les propriétés optiques des lanthanides s'expliquent par leur structure électronique. Leur couche 4f incomplète se remplit progressivement du lanthane $(4f)^0$ au lutétium $(4f)^{14}$. Entre ces deux extrêmes, les électrons 4f confèrent aux lanthanides des propriétés optiques spécifiques. Dans les domaines du proche ultra-violet, du visible, et de l'infra-rouge (fenêtre de la matrice) on observe, en absorption comme en fluorescence, des spectres de raies fines et intenses qui se séparent en groupes bien définis et qui sont attribuées à des transitions $4f \leftrightarrow 4f$.

Les électrons 4f de Tb^{3+} appartiennent à la configuration $(4f)^8$. Les niveaux les plus bas de cette configuration sont bien connus et ont été identifiés (12). Le terme de base ^7F se sépare sous l'influence du couplage spin-orbite en sept niveaux. Suivant la règle de HUND, l'ordre énergétique croissant est le suivant :

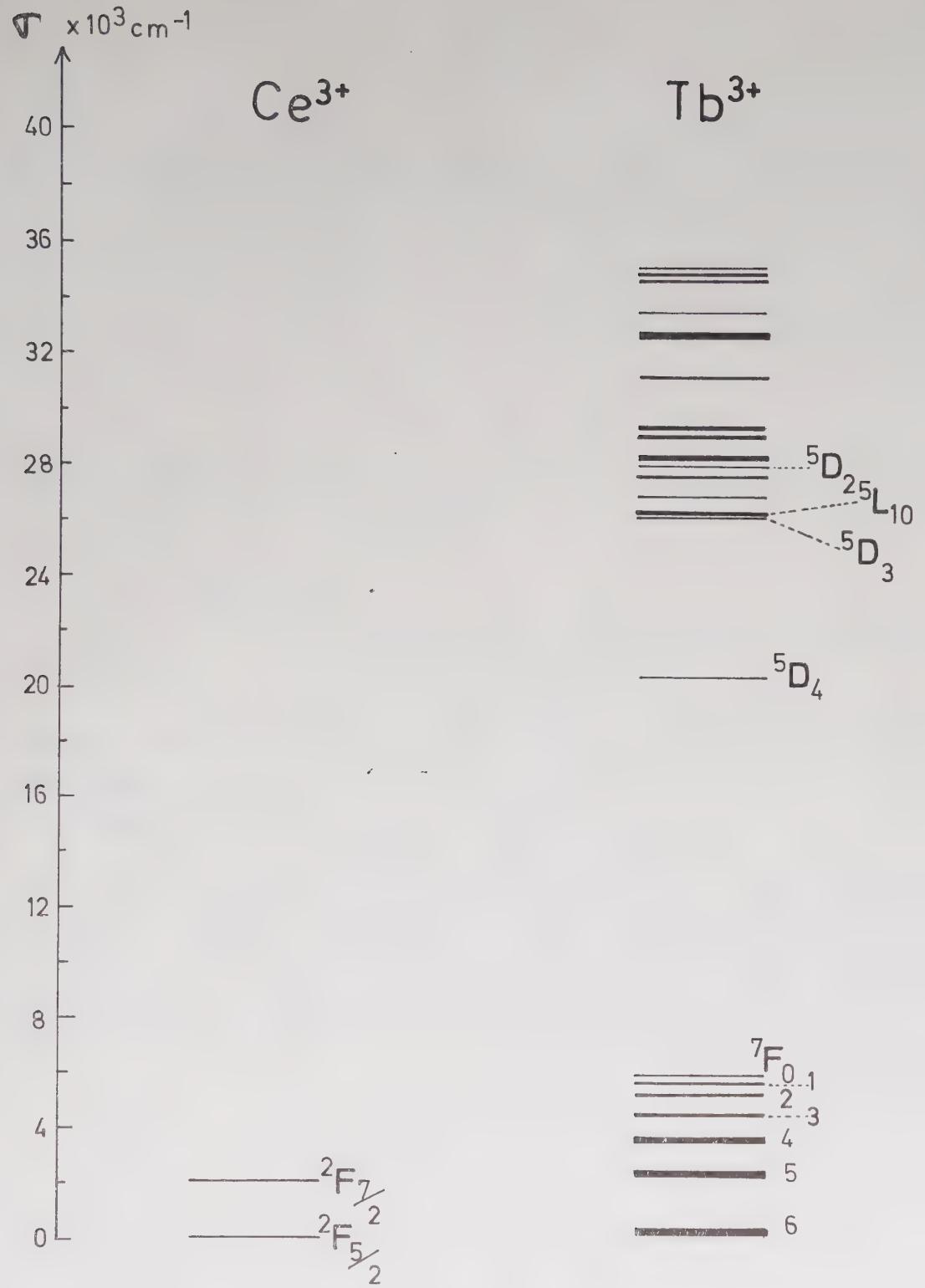
$$^7F_6,\ ^7F_5,\ ^7F_4,\ ^7F_3,\ ^7F_2,\ ^7F_1,\ ^7F_0$$

Les premiers niveaux excités sont $^5D_4$ et $^5D_3$. Parmi les autres, peu ont été identifiés.

L'ion Ce^{3+} qui possède un seul électron 4f a comme terme de base ^2F séparé en 2 niveaux $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ sous l'influence du couplage spin-orbite, distants de 2 000 cm^{-1} environ.

Pour cet ion, on observe des spectres de bandes intenses, situées dans l'ultra-violet qui sont dûes à des transitions $4f \leftrightarrow 5d$ (13) et (14).

La figure 4 indique la position énergétique des niveaux les plus bas de $(4f)^8$ du Tb^{3+} et $(4f)^1$ et $(5d)^1$ de Ce^{3+}.



Niveaux de la configuration $(4f)^1$ de l'ion Ce^{3+} et de la configuration $(4f)^8$ de l'ion Tb^{3+}

figure : 4

2.2.1 - Résultats relatifs aux ions Tb^{3+} et aux ions Ce^{3+}

2.2.1.1 - Résultats spectroscopiques de l'ion Tb^{3+} dans $LaPO_4$, $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$ et $CePO_4$

Absorption .

Les raies d'absorption correspondent aux transitions du niveau fondamental $^7F_6$ vers les niveaux excités.

Nous avons rassemblé dans le tableau I nos résultats expérimentaux relatifs à $LaPO_4 : Tb^{3+}$ ainsi que les identifications possibles des raies. Les figures 5, 6 et 7 représentent les enregistrements densitométriques des spectrogrammes obtenus.

Pour les composés $CePO_4 : Tb^{3+}$ et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4 : Tb^{3+}$, les longueurs d'onde et les intensités relatives des raies sont identiques à celles relevées pour $LaPO_4 : Tb^{3+}$, excepté pour les raies de la transition $^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$. Les tableaux I bis et I ter contiennent les caractéristiques de ces raies. Elles sont représentées sur la figure 8

Tableau I

Spectre d'absorption de l'ion Tb^{3+} dans $LaPO_4$ (77°K)

λ (Å)	σ cm^{-1}	intensités relatives approximatives *	transitions
4 853	20 601	f	$^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$
4 833	20 686	f	
3 809	26 246	f	
3 797	26 329	tf	$^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$
3 785	26 413	f	
3 773	26 497	f	$^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$
3 761	26 581	f	
3 711	26 939	mf	
3 696	27 048	f	
3 676	27 196	mf	
3 660	27 314	tf	
3 652	27 374	tf	
3 605	27 731	tf	
3 593	27 824	tf	
3 573	27 940	tf	
3 546	28 192	mf	$^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$
3 528	28 336	f	
3 513	28 457	tf	
3 503	28 522	f	
3 495	28 604	tf	
3 486	28 677	tf	
3 423	29 205	tf	
3 407	29 342	f	
3 376	29 612	tf	
3 252	30 741	mf	
3 224	31 008	tf	
3 185	31 388	f	
3 179	31 447	f	
3 165	31 586	tf	
3 159	31 646	tf	
3 026	33 038	tf	
3 015	33 158	tf	

Tableau I bis

Spectre d'absorption dans le visible de l'ion Tb^{3+} dans $CePO_4$

λ (Å)	σ cm^{-1}	intensités relatives approximatives *	transitions
4 855	20 593	f	$^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$
4 847	20 627	tf	
4 835	20 678	f	

Tableau I ter

Spectre d'absorption dans le visible de l'ion Tb^{3+} dans $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$

λ (Å)	σ cm^{-1}	intensités relatives approximatives *	transitions
4 856	20 588	f	$^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$
4 849	20 618	tf	
4 834	20 682	f	

* mf : moyennement faible
f : faible
tf : très faible

Raies d'absorption de Tb^{3+} dans $LaPO_4$ (77°K)

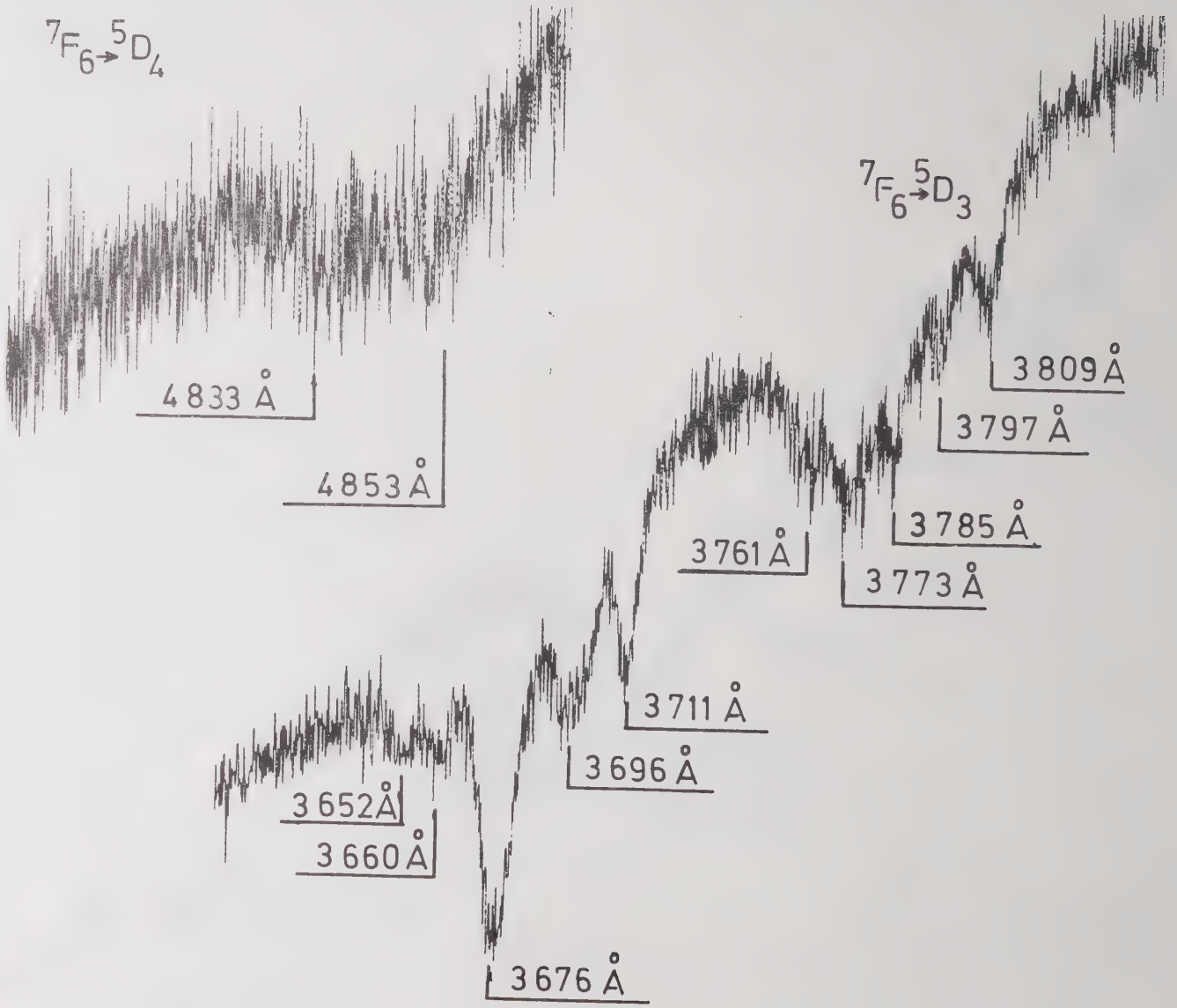


figure : 5

Raies d'absorption de Tb^{3+} dans $LaPO_4$ (77°K)

figure : 6

Raies d'absorption de Tb^{3+} dans $LaPO_4$ (77°K)

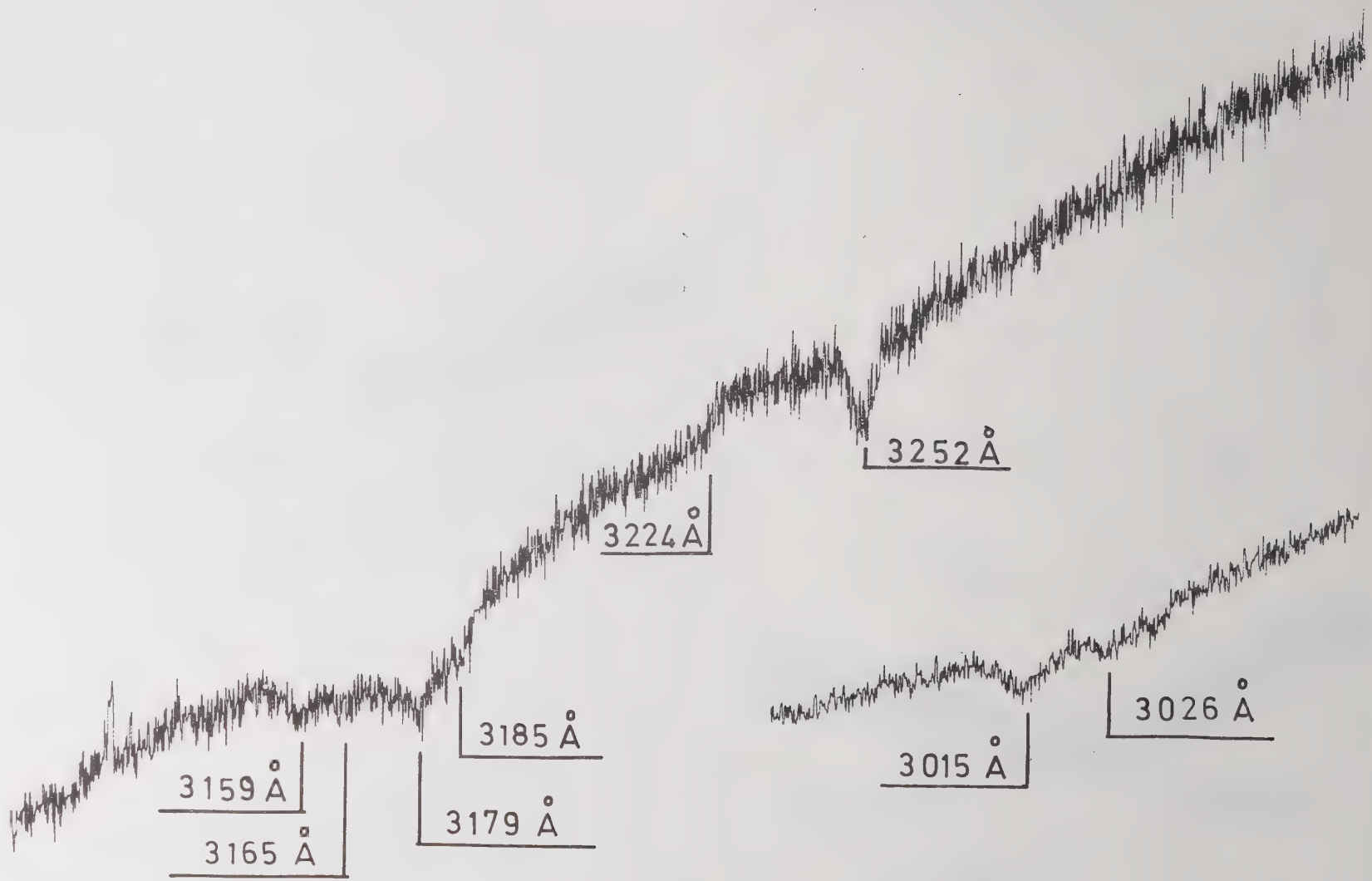


figure : 7

Raies d'absorption de Tb^{3+} dans $\begin{cases} CePO_4 \ ① \\ Th_{0,50}Sr_{0,50}PO_4 \ ② \end{cases}$ (77°K)

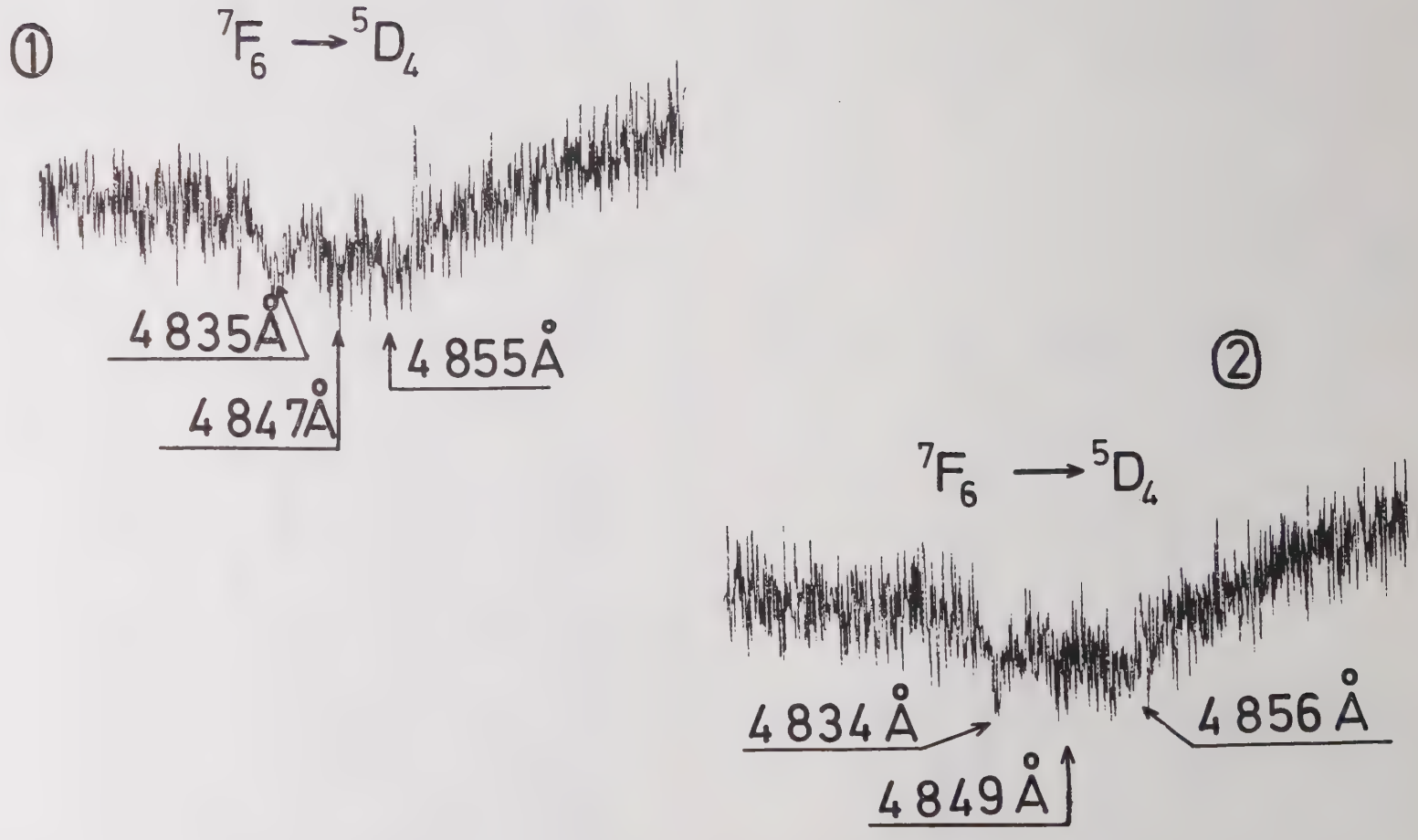


figure : 8

Fluorescence

La fluorescence a été étudiée dans le visible et dans le proche ultra-violet, sur des échantillons à 300°K activés à 5 % de terbium. Les raies de fluorescence observées proviennent de transitions partant des niveaux $^5D_4$ et $^5D_3$ et aboutissent aux niveaux du terme de base ^7F_J (J = 6,5....0). La différence d'énergie importante ($\Delta\sigma$ 6 000 cm^{-1}) existant entre les niveaux $^5D_4$ et $^3D_3$ nous a permis d'identifier facilement les raies. Nous avons étudié les spectres des composés suivants :

$La_{0,85}Tb_{0,15}PO_4$

$Th_{0,425}Sr_{0,425}Tb_{0,15}PO_4$

$Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$

$La_{0,95-y}Ce_yTb_{0,05}PO_4$ avec $0,01 \leqslant y \leqslant 0,95$

La fluorescence des composés $La_{0,85}Tb_{0,15}PO_4$ et $Th_{0,425}Sr_{0,425}Tb_{0,15}PO_4$ est faible : dans ce cas, nous avons détecté une émission provenant du seul niveau $^5D_4$ ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ avec J = 6, 5, 4, 3).

Par contre, les émissions de $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ et des composés contenant du cérium de formule $La_{0,95-y}Ce_yTb_{0,05}PO_4$ sont très intenses. Les spectres contiennent des raies provenant des niveaux $^5D_4$ et $^5D_3$. ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ avec J = 6...à 0 et $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ avec J = 6...à 2).

Dans le domaine du visible, les longueurs d'ondes et les intensités relatives des raies sont identiques, quelque soit le composé, à la précision de nos mesures.

Le tableau II rassemble les données des spectres de fluorescence de l'ion Tb^{3+} dans $CePO_4$. Les figures 9 et 10 représentent les enregistrements densitométriques des raies principales.

Nous avons schématisé, à la fin de ce chapitre les transitions observées :

a) dans $La_{0,85}Tb_{0,15}PO_4$ sur la figure 25a

b) dans $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ sur la figure 25b

Remarque

Malgré la grande pureté des sels et des oxydes utilisés, des traces de lanthanides voisins risquent de subsister. Elles peuvent perturber la fluorescence de l'ion analysé. Toutefois, dans les orthophosphates étudiés, nous n'avons pas décelé de raies provenant de ces impuretés ni en absorption, ni en fluorescence.

Tableau II

Spectre de fluorescence dans le proche ultra-violet, et dans le visible de l'ion Tb^{3+} dans $CePO_4$ (300°K)

Spectrographe ADAM-HILGER

λ (Å)	σ (cm^{-1})	intensités relatives approximatives *	Transitions
3 768,5	26 529	tf	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$
3 788,5	26 390	tf	
3 796,7	26 331	tf	
3 810	26 238	f	
3 834,5	26 072	f	
3 872	25 819	tf	

Spectrographe HUET (BII)

(Å)	σ (cm^{-1})	intensités relatives approximatives *	Transitions
4 108,7	24 332	tf	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$
4 118,5	24 274	tf	
4 127,6	24 220	tf	
4 133	24 189	tf	
4 140	24 148	tf	
4 146	24 112	f	
4 154,8	24 061	tf	
4 180	23 916	tf	
4 190	23 859	tf	

Tableau II (suite)

λ (Å)	σ (cm^{-1})	intensités relatives approximatives *	Transitions
4 334	23 066	tf	
4 339,5	23 039	f	
4 353	22 965	tf	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$
4 358,5	22 937	f	
4 375,5	22 849	tf	
4 390	22 772	f	
4 404,5	22 696	tf	
4 538	22 026	tf	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$
4 578	21 837	tf	
4 688	21 326	tf	
4 705,5	21 245	tf	$^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$
4 722	21 172	f	
4 739	21 094	tf	
4 835,5	20 674	f	
4 844	20 638	f	
4 855	20 591	mF	
4 871,5	20 521	mF	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
4 892,5	20 433	f	
4 918	20 327	tf	
4 938	20 246	f	
4 974,5	20 097	f	
5 390	18 547	F	
5 402,5	18 504	F	
5 424	18 431	TF	
5 435	18 394	TF	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
5 445	18 360	mF	
5 459	18 313	mF	
5 492,5	18 201	F	
5 525,5	18 092	F	

Tableau II (suite)

λ (Å)	σ (cm^{-1})	intensités relatives approximatives *	Transitions
5 764	17 334	f	
5 780,5	17 294	f	
5 802	17 230	mF	
5 825	17 162	f	
5 838	17 124	TF	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$
5 848	17 095	mF	
5 857	17 068	f	
5 878	17 007	mF	
5 901	16 940	f	
6 160	16 228	tf	
6 176,5	16 186	tf	
6 191	16 148	f	
6 209	16 101	F	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$
6 219	16 075	tf	
6 249,5	15 997	f	
6 446	15 509	tf	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$
6 483	15 421	tf	
6 677,5	14 970	f	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$
6 756	14 797	tf	
6 782	14 740	f	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$
6 815	14 669	f	

* tf : très faible
f : faible
mF : moyennement fort
F : fort
TF : très fort

Spectre de fluorescence de l'ion Tb^{3+} dans $CePO_4$

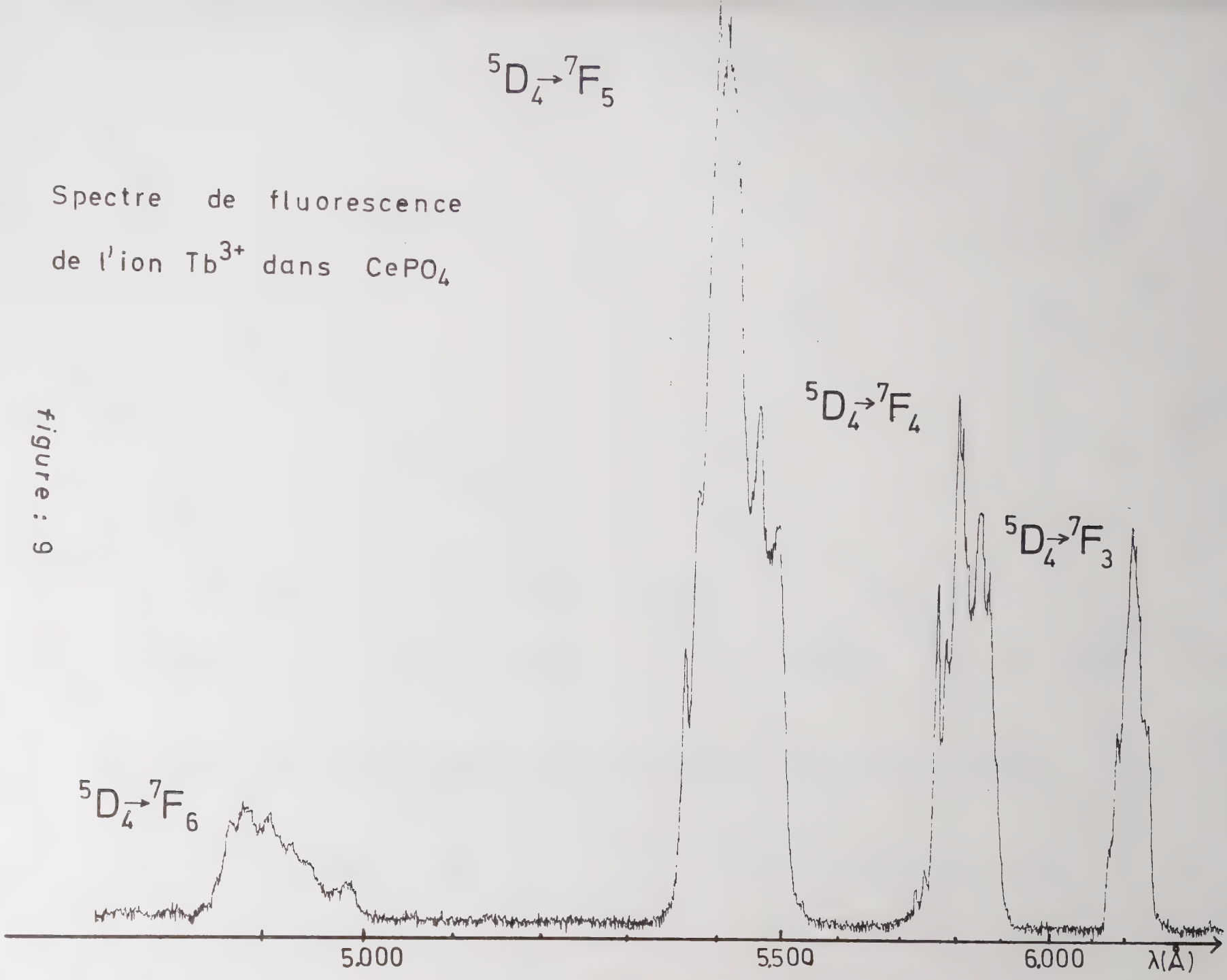


figure : 9

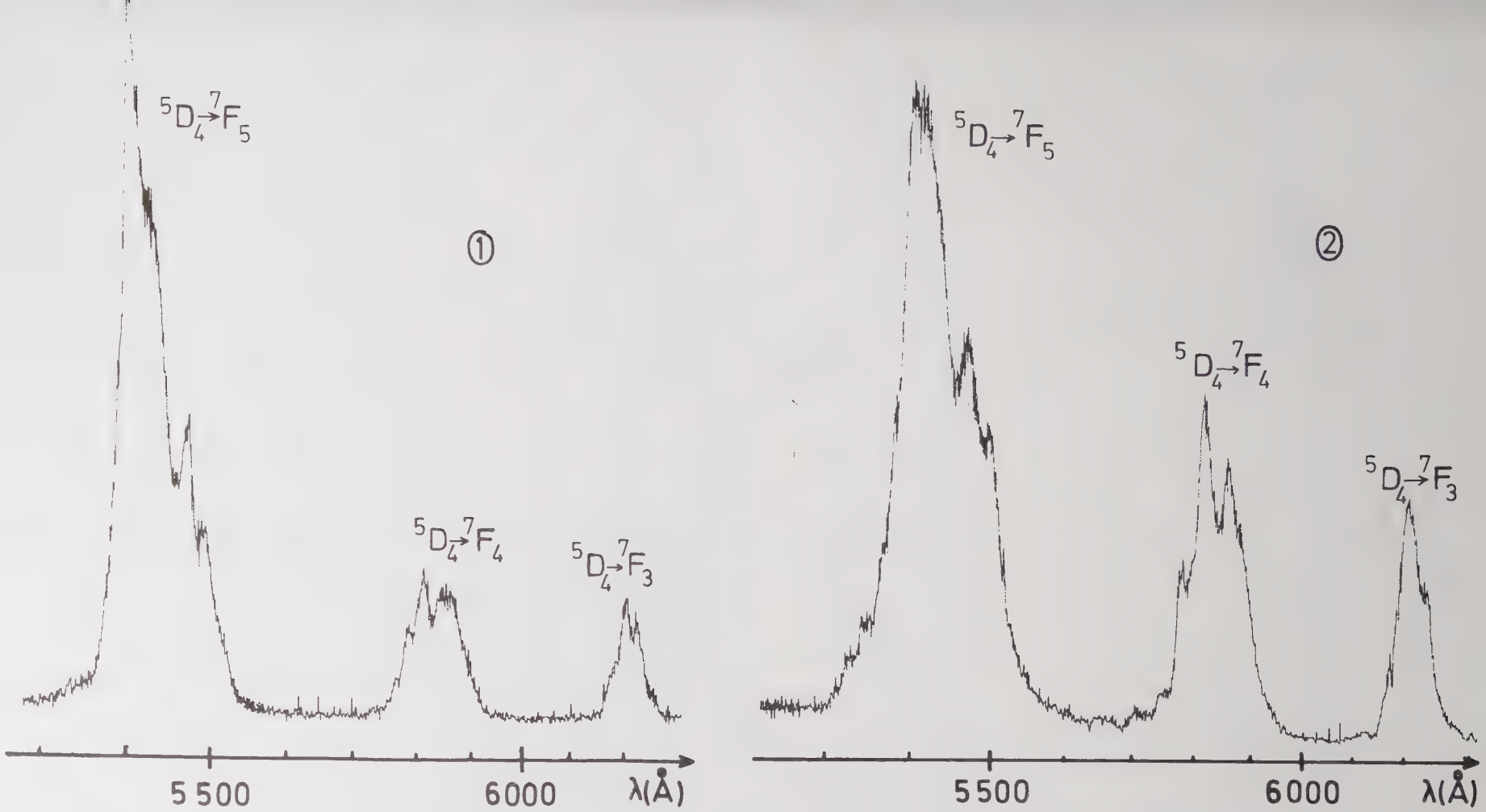


figure : 10

Spectre de fluorescence de l'ion Tb^{3+} dans :

$Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$ ①

$LaPO_4$ ②

Variation de l'intensité de fluorescence de Tb^{3+} en fonction de sa concentration

Elle a été étudiée pour les composés ayant les formules chimiques suivantes :

$La_{1-x}Tb_xPO_4$ $\quad 0,01 \leqslant x \leqslant 0,15$

$Th_{0,5-\frac{x}{2}}Sr_{0,5-\frac{x}{2}}Tb_xPO_4$ $\quad 0,01 \leqslant x \leqslant 0,15$

$Ce_{1-x}Tb_xPO_4$ $\quad 0,01 \leqslant x \leqslant 0,10$

Nous avons analysé les variations d'intensité des émissions les plus fortes de Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$), en excitant avec une lampe à vapeur de mercure équipée d'un filtre interférentiel MTO (2 510 Å). Les figures 11, 12 et 13a montrent nos résultats pour ces trois composés.

Il est intéressant de noter que sous excitation à 3 650Å les concentrations en terbium correspondant à la fluorescence maximum ne varient pas quelque soit le composé. Nous avons réuni ces résultats sur la figure 13b, principalement pour des composés contenant du cérium. Ces concentrations sont voisines de 12% (x=0,12).

Intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de sa concentration

$La_{1-X}Tb_XPO_4$

excitation : 2 510 Å

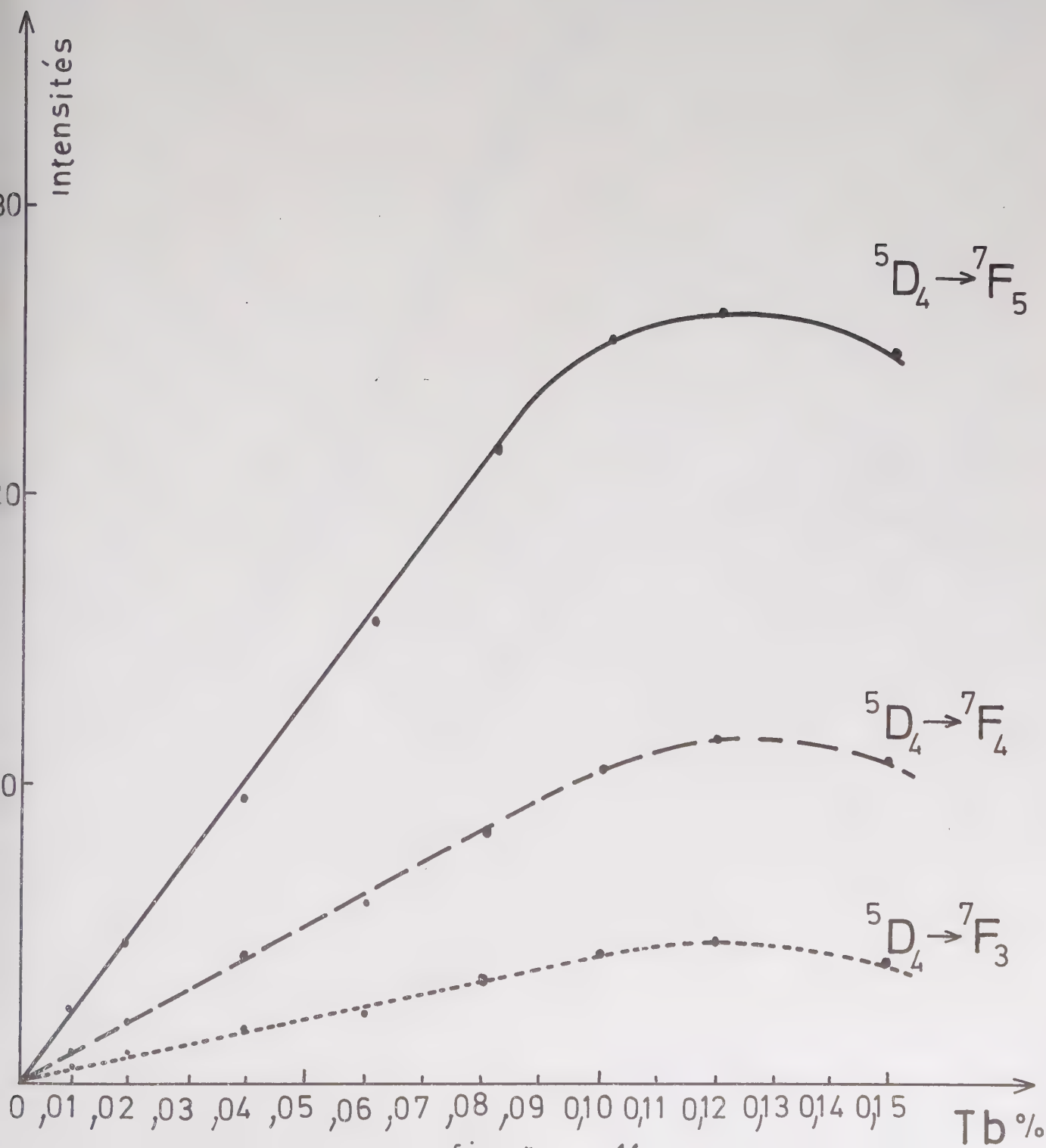


figure : 11

Intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de sa concentration

$$Th_{0,50-\frac{X}{2}}\ Sr_{0,50-\frac{X}{2}}\ Tb_X\ PO_4$$

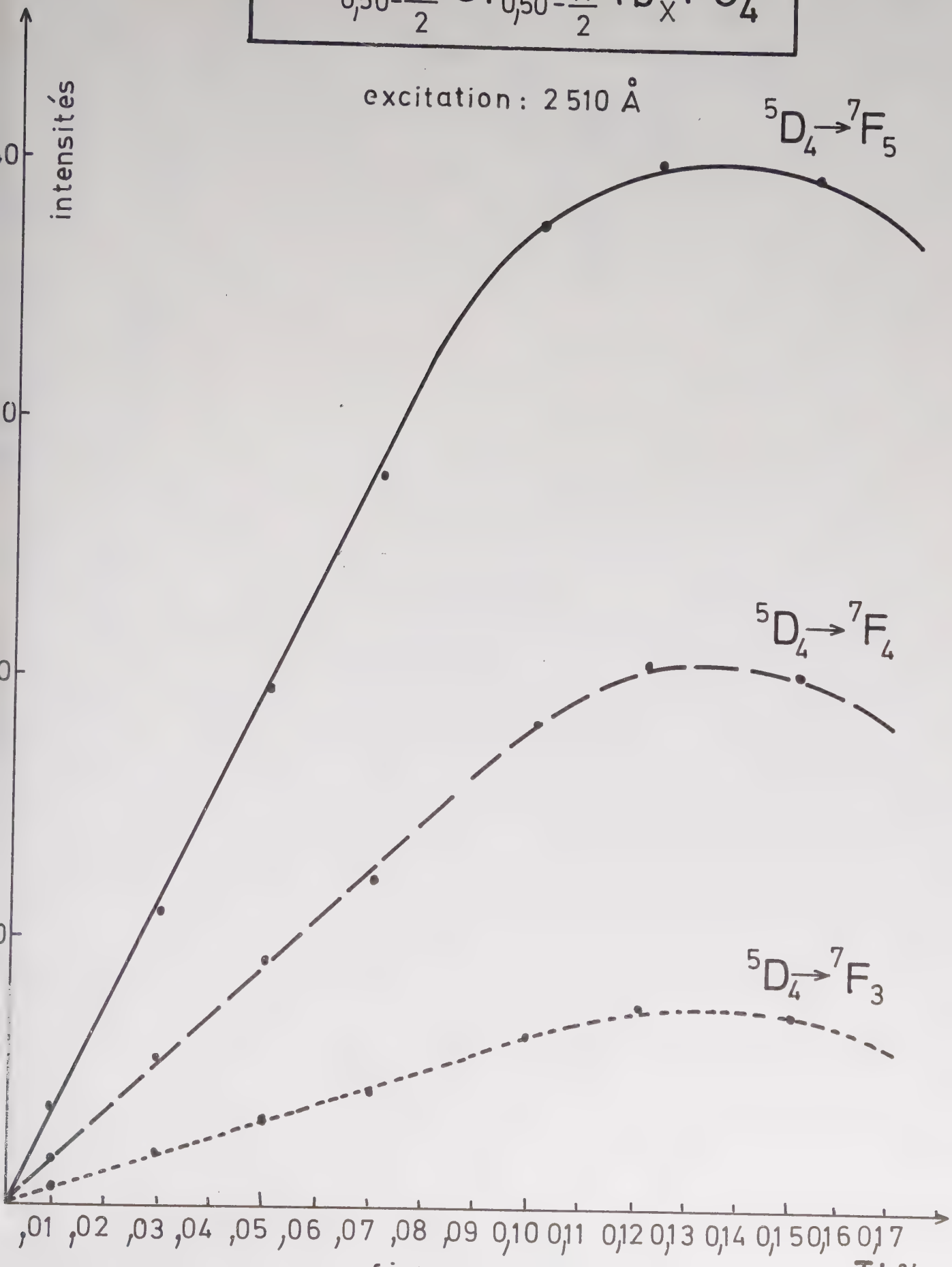


figure : 12

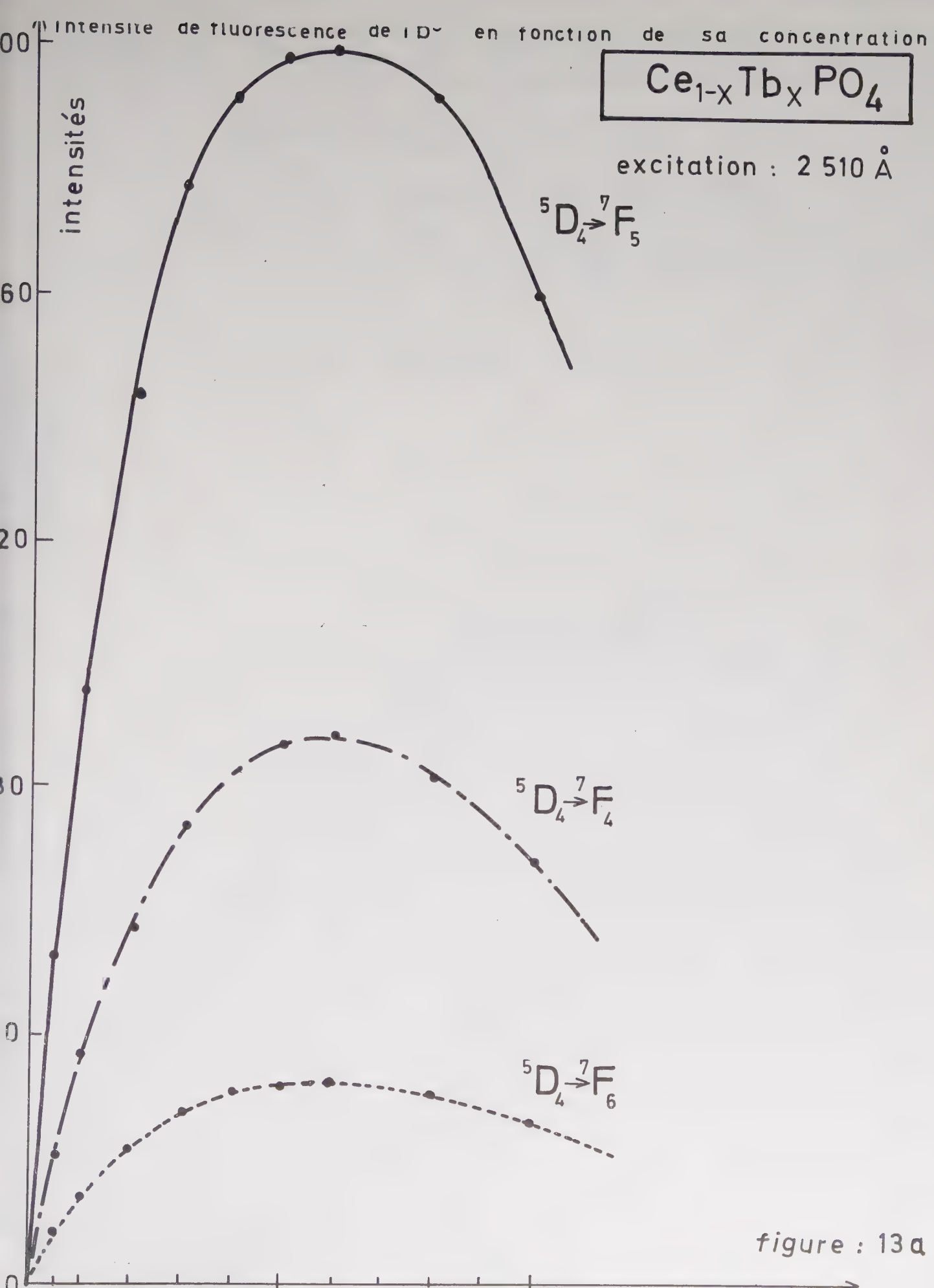

Intensité de fluorescence de Tb³⁺ en fonction de sa concentration
Ce1-xTbxPO4
excitation : 2 510 Å
intensités
5D4→7F5
5D4→7F4
5D4→7F6
00
60
20
30
0
0

figure : 13 a

Intensité de fluorescence de Tb^{3+} en fonction de sa concentration

—— • $Ce_{1-X}Tb_XPO_4$

..... + $La_{0,80-X}Tb_XCe_{0,20}PO_4$

– – – o $Th_{\frac{0,40-X}{2}}Sr_{\frac{0,40-X}{2}}Tb_XCe_{0,20}PO_4$

EXCITATION 3650Å

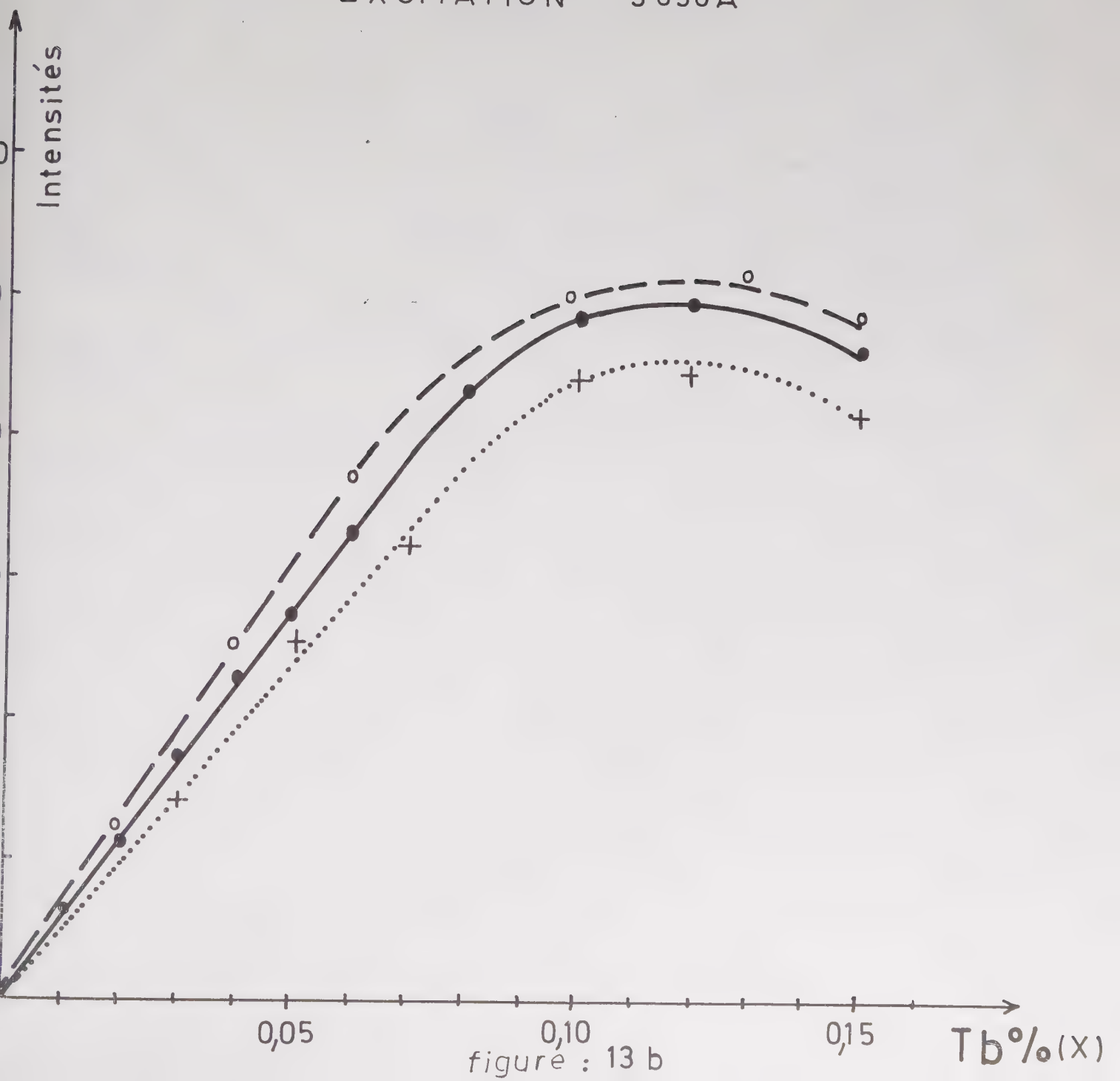


figure : 13 b

Spectres d'excitation.

Les spectres d'excitation ont pour but de déterminer de façon relative, les intensités de fluorescence des composés en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

L'excitation de la fluorescence de l'ion Tb^{3+}, par des radiations de longueurs d'onde comprises entre 2 400 Å et 4 000 Å, a été effectuée sur les composés dopés à 5 % (x = 0,05) à 300°K. L'analyse s'est faite sur l'émission principale de cet ion, correspondant à la transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. La largeur de bande excitatrice était de 30 Å. Nous avons corrigé les valeurs des intensités obtenues par un coefficient qui tient compte de l'émission propre de la source excitatrice. La figure 14 représente les spectres d'excitation de $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$ et de $Th_{0,0475}Sr_{0,435}Tb_{0,05}PO_4$ et la figure 15, celui de $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$.

Pour les discussions ultérieures, nous avons superposé aux spectres d'excitation le schéma des niveaux de Tb^{3+} observé dans ces composés.

Le tableau III rassemble les valeurs des maxima des bandes d'excitation et leurs intensités relatives.

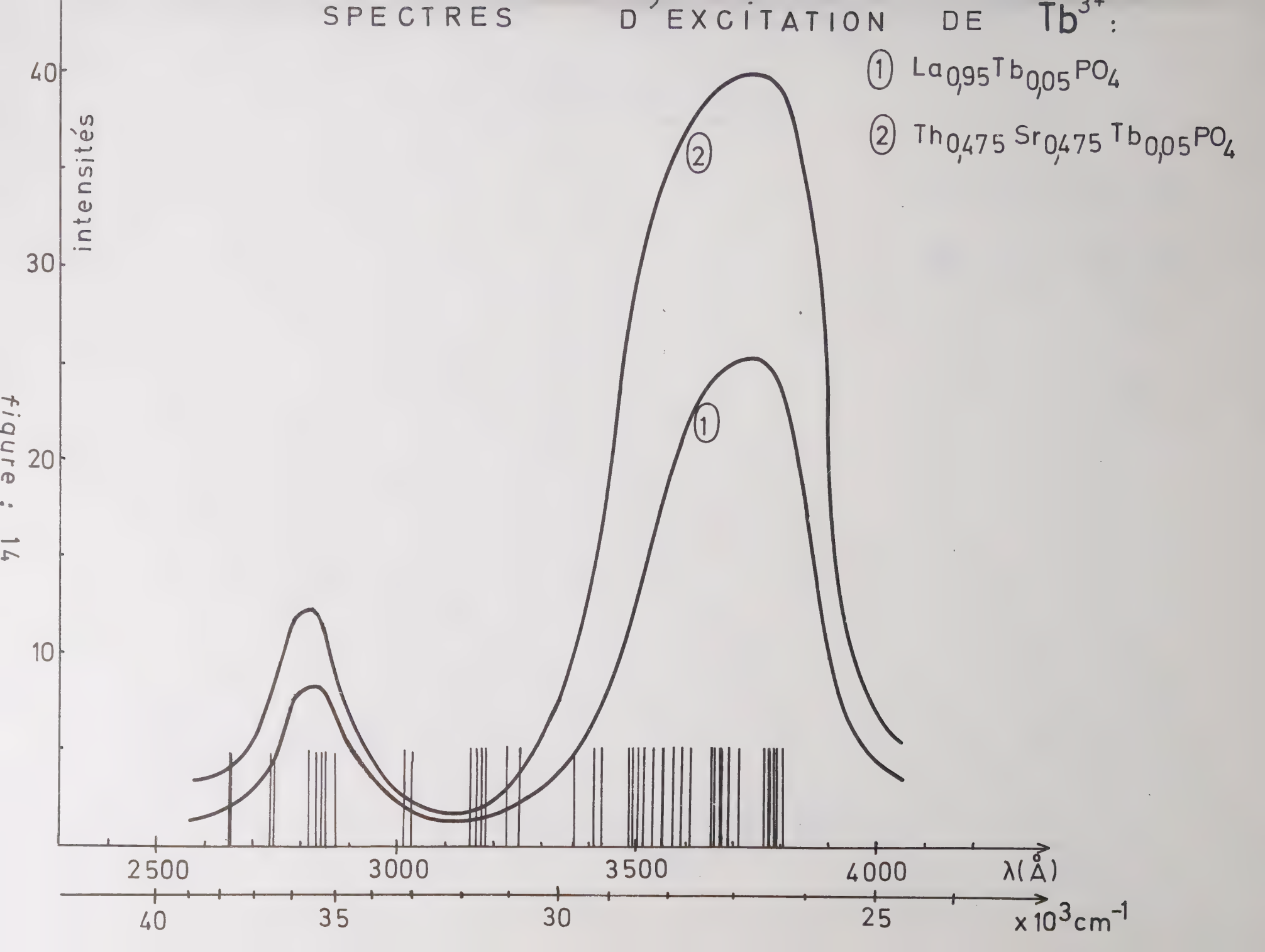

SPECTRES D'EXCITATION DE Tb^{3+} :
① $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$
② $Th_{0,475}Sr_{0,475}Tb_{0,05}PO_4$
intensités
40
30
20
10
2500
3000
3500
4000
λ(Å)
40
35
30
25
x 10^3 cm^{-1}

figure : 14

figure : 15

SPECTRE D'EXCITATION de Tb^{3+} :

$Ce_{0,95}\ Tb_{0,05}\ PO_4$

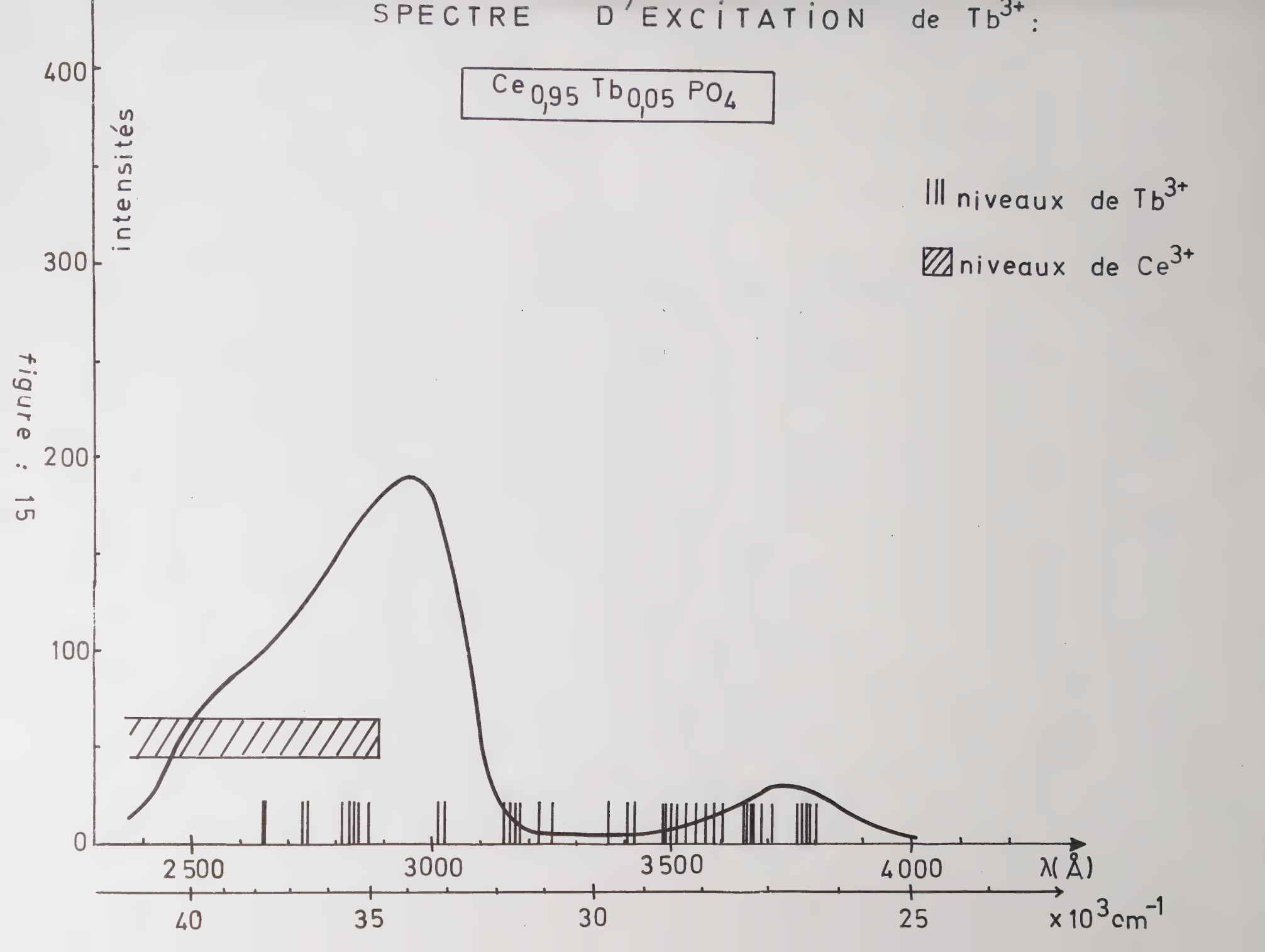


TABLEAU III

Composés	Maximum de la 1ère bande λ (Å)	Maximum de la 2ème bande λ (Å)	$\frac{I_1}{I_2}$
$La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$	2 805	3 730	0,307
$Tb_{0,475}Sr_{0,475}Tb_{0,05}PO_4$	2 805	3 730	0,300
$Ce_{0,35}Tb_{0,05}PO_4$	2 950	3 730	6,30

2.2.1.2 - Résultats spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} dans $LaPO_4$ et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$

Absorption

Nous avons étudié l'absorption des composés suivants :

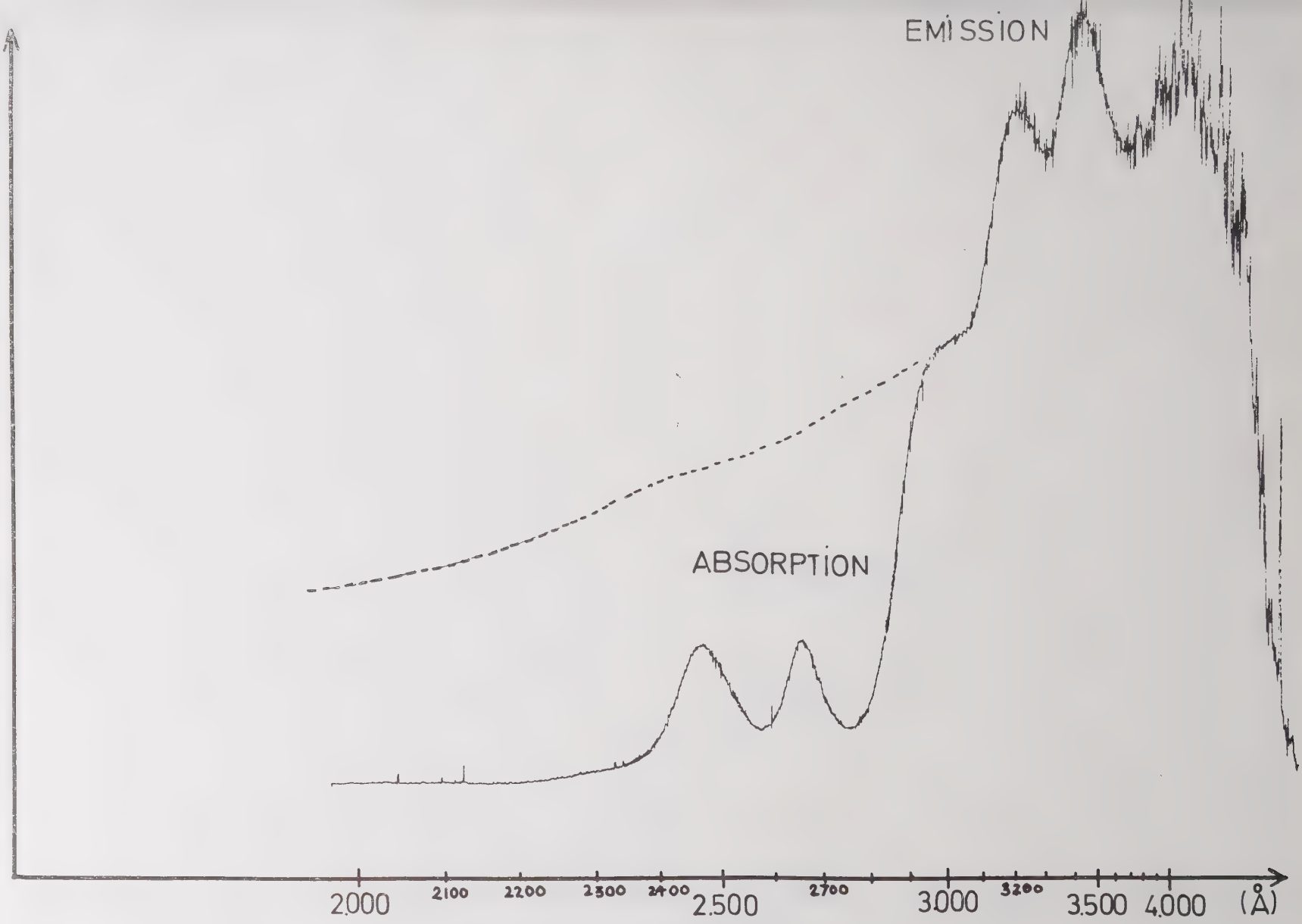
$La_{1-x}Ce_xPO_4$ avec x = 0,05, 0,10, 0,20, 0,40, 0,60, 1,00

$Th_{\frac{1-x}{2}}Sr_{\frac{1-x}{2}}Ce_xPO_4$ avec x = 0,05, 0,10, 0,20, 0,40, 0,60

Nous avons effectué les spectres par réflexion. Pour des concentrations inférieures à 20 %, la structure des spectres reste identique. Dans les deux séries, nous observons deux bandes dont les longueurs d'ondes des maxima et les largeurs approximatives sont données dans le tableau IV. Les figures 16 et 17 sont les spectres de réflexion des composés $LaPO_4$ et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$ activés à 5 % de cérium. Au-delà de 20 %, l'élargissement de ces deux bandes devient très important et il n'est plus possible de situer ces maxima. Nous donnons dans le tableau IV bis la position du début de la bande unique. Nous avons rassemblé sur la figure 18 les spectres de réflexion de composés à base de lanthane représentant les principales étapes de l'évolution de l'absorption du cérium.

Les composés au thorium et au strontium présentent des spectres très diffus et de ce fait nous n'avons pas pu mesurer avec précision les déplacements de la bande unique.

figure : 16



------ REFLEXION de la LAMPE à HYDROGÈNE

SPECTRE de REFLEXION de $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$

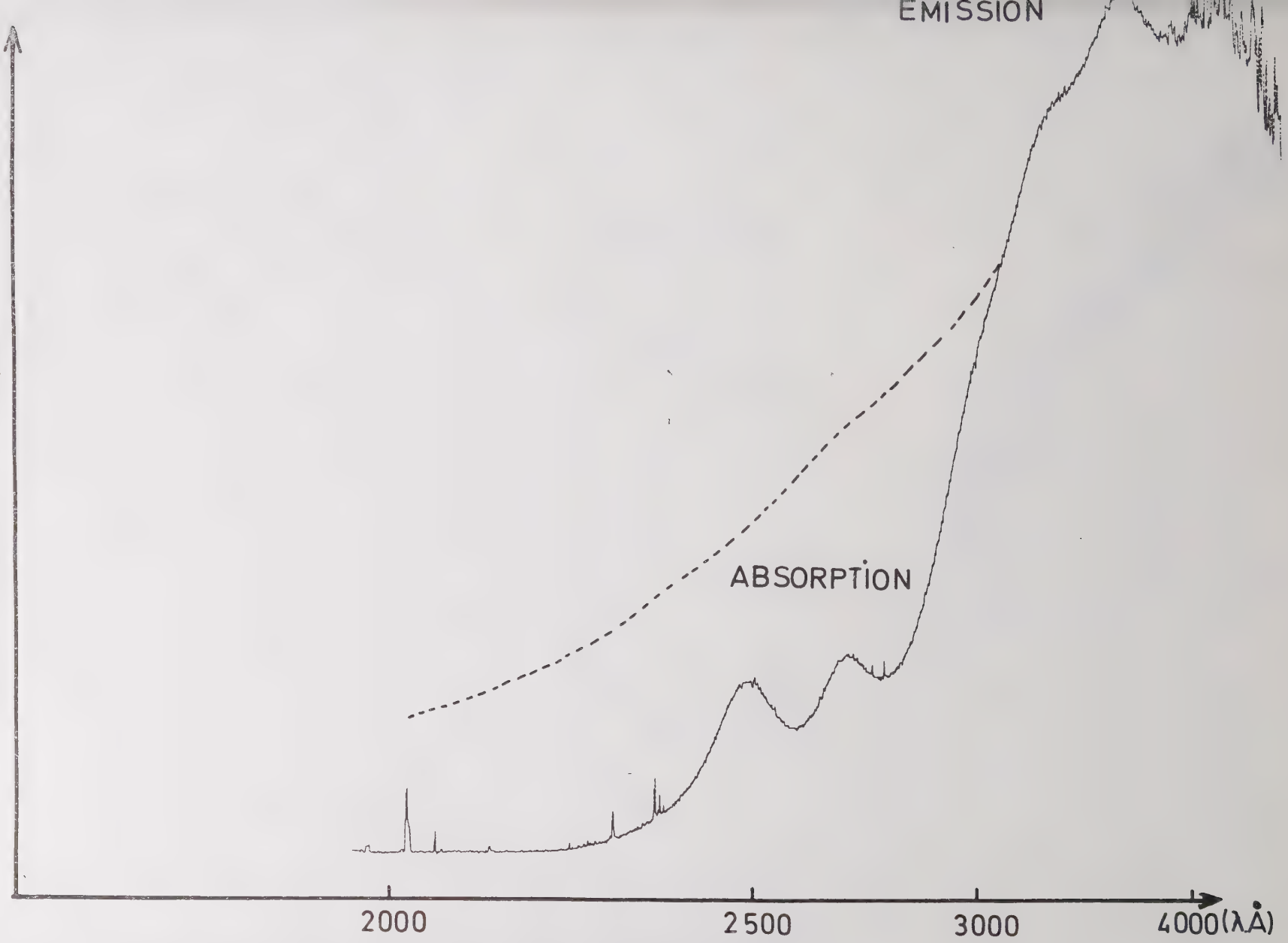


figure : 17

SPECTRE de REFLEXION de $Th_{0,475}Sr_{0,475}Ce_{0,05}PO_4$

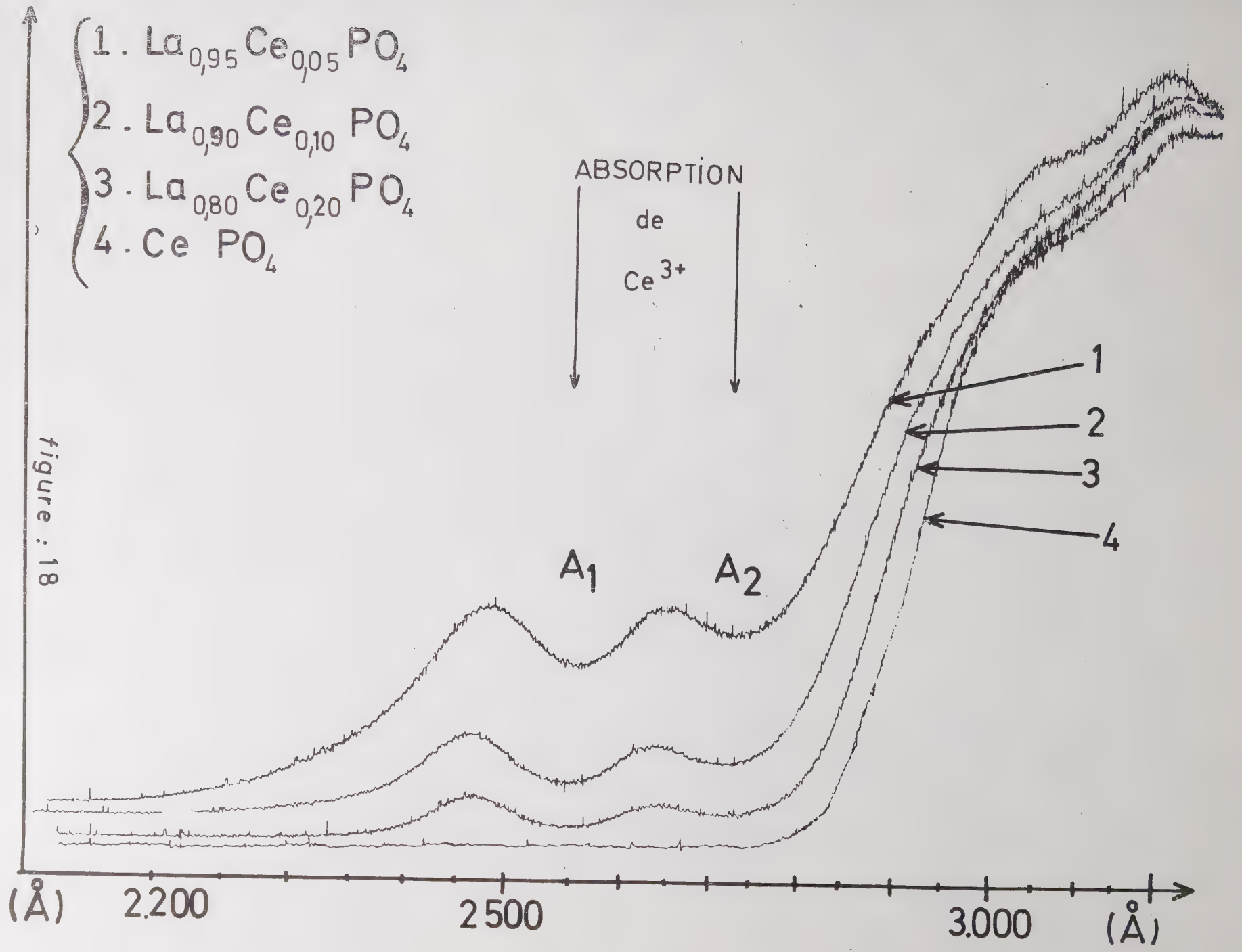

1 . La0,95 Ce0,05 PO4
2 . La0,90 Ce0,10 PO4
3 . La0,80 Ce0,20 PO4
4 . Ce PO4
ABSORPTION
de
Ce3+
A1
A2
1
2
3
4
(Å)
2.200
2500
3.000
(Å)

figure : 18

Tableau IV

Absorption de l'ion Ce^{3+} (77°)

Composés	Maximum de la 1ère bande		Largeur de la 1ère bande	
	λ (Å)	σ (cm^{-1})	λ Å	σcm^{-1}
$_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$	2 576	38 819	100	1 500
$_{0,475}Sr_{0,475}Ce_{0,05}PO_4$	2 560	39 062	100	1 525

Composés	Maximum de la 2ème bande		Largeur de la 2ème bande	
	λ (Å)	σ (cm^{-1})	λ Å	σcm^{-1}
$_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$	2 735	36 563	100	1 340
$_{0,475}Sr_{0,475}Ce_{0,05}PO_4$	2 770	36 101	100	1 300

Tableau IV bis

Composés	Position de la bande unique (début)	
	λ (Å)	σ (cm^{-1})
$La_{0,80}Ce_{0,20}PO_4$	2 805	35 650
$La_{0,60}Ce_{0,40}PO_4$	2 835	35 273
$La_{0,40}Ce_{0,60}PO_4$	2 860	34 965
$CePO_4$	2 880	34 722

Fluorescence

Elle a été déterminée en irradiant les composés à 77°K avec une lampe à vapeur de mercure munie d'un filtre interférentiel à bande passante de 100 Å centrée sur 2 510 Å. La détection s'est faite de deux façons : la première a consisté à photographier avec un spectrographe ultra-violet les spectres qui ont été ensuite densitométrés, et la seconde, à utiliser un monochromateur ultra-violet équipé d'un photomultiplicateur et d'un galvanomètre.

Dans les deux cas, nous avons obtenu des résultats très voisins ; la seconde méthode nous a permis, en apportant une correction qui tient compte de la réponse spectrale du photomultiplicateur, d'avoir une idée plus exacte de la structure des bandes d'émission de l'ion Ce^{3+}.

Nous avons observé deux bandes qui peuvent être associées aux transitions provenant de la composante la plus basse des états 5d et aboutissant aux niveaux du terme de base ^2F qui sont $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. La différence d'énergie mesurée entre les deux maxima est très voisine de celle observée dans d'autres composés, tels que LaF_3:Ce et CeF_3 (13a, 13b, 13c, 13d, 13e, 13f).

Les figures 19 et 20 sont les enregistrements des spectres d'émission de l'ion Ce^{3+} inclus dans $LaPO_4$ et $Th_{0,50}Sr_{0,50}PO_4$ et les longueurs d'onde en Å et les énergies en cm^{-1} des maxima des bandes sont rassemblées dans le tableau V.

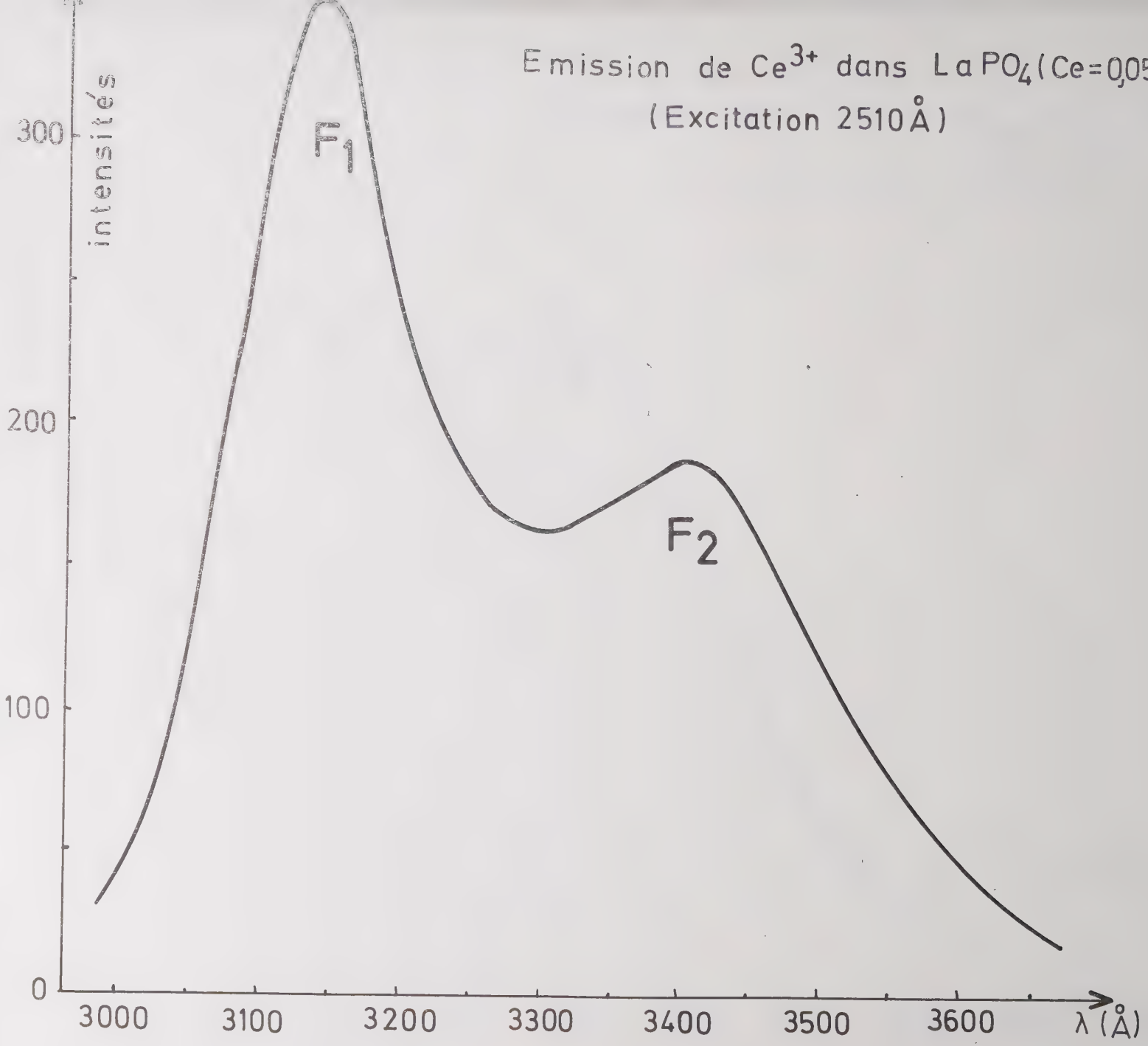

Emission de Ce^{3+} dans $LaPO_4$ (Ce=0,05)
(Excitation 2510 Å)
intensités
300
200
100
0
F_1
F_2
3000
3100
3200
3300
3400
3500
3600
λ (Å)

figure : 19

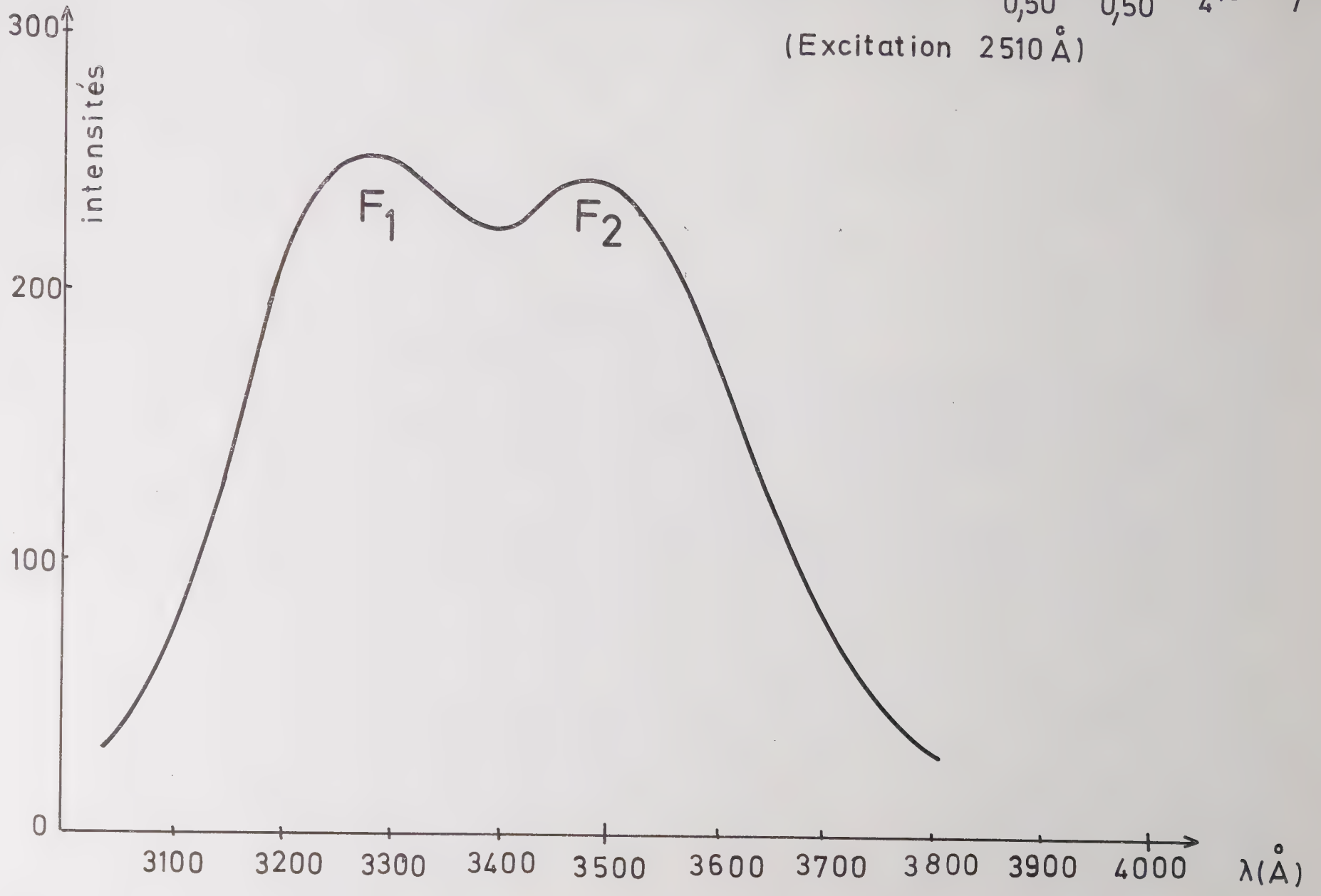

Emission de Ce^{3+} dans $Th_{0,50}\ Sr_{0,50}\ PO_4$ (Ce=0,05)
(Excitation 2510 Å)
300
200
100
0
intensités
F_1
F_2
3100
3200
3300
3400
3500
3600
3700
3800
3900
4000
λ(Å)

figure : 20

Tableau V

Fluorescence de l'ion Ce^{3+} (77°K)

COMPOSES	Max. de la 1ère bande F_1		Max. de la 2ème bande F_2		Max. F_1 - Max. F_2
	λ (Å)	σ (cm^{-1})	λ (Å)	σ (cm^{-1})	σ (cm^{-1})
$La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$	3 158	31 665	3 405	29 368	2 297
$Th_{0,475}Sr_{0,475}Ce_{0,05}PO_4$	3 280	30 487	3 475	28 776	1 711

Variation de l'intensité de fluorescence de Ce^{3+} en fonction de sa concentration

Nous l'avons étudiée sur des composés contenant de 1 à 100% de cérium Le maximum d'intensité a été déterminé en analysant séparément les deux bandes d'émission. Il est identique dans les deux cas.

- Dans $LaPO_4$, le maximum est atteint pour une concentration de l'ordre de 5 à 6 %. Récemment ROPP (14) a publié des résultats donnant des valeurs très voisines de celles que nous avons obtenues. Cet auteur situe le maximum aux alentours de 7,5 %.

- Dans $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$ l'intensité de fluorescence maximum est obtenue pour une concentration de 15 %.

- Les figures 21 et 22 représentent respectivement ces variations d'intensités dans $LaPO_4$ et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$.

- Deux faits essentiels sont à remarquer :

  • les valeurs des concentrations correspondant à une intensité d'émission maximum sont très différentes dans les deux séries de composés ;

  • au-delà de cette concentration, la décroissance de l'intensité de fluorescence dans $LaPO_4$ est beaucoup plus forte que celle observée dans $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$.

Intensité de fluorescence de l'ion Ce^{3+} en fonction de la concentration

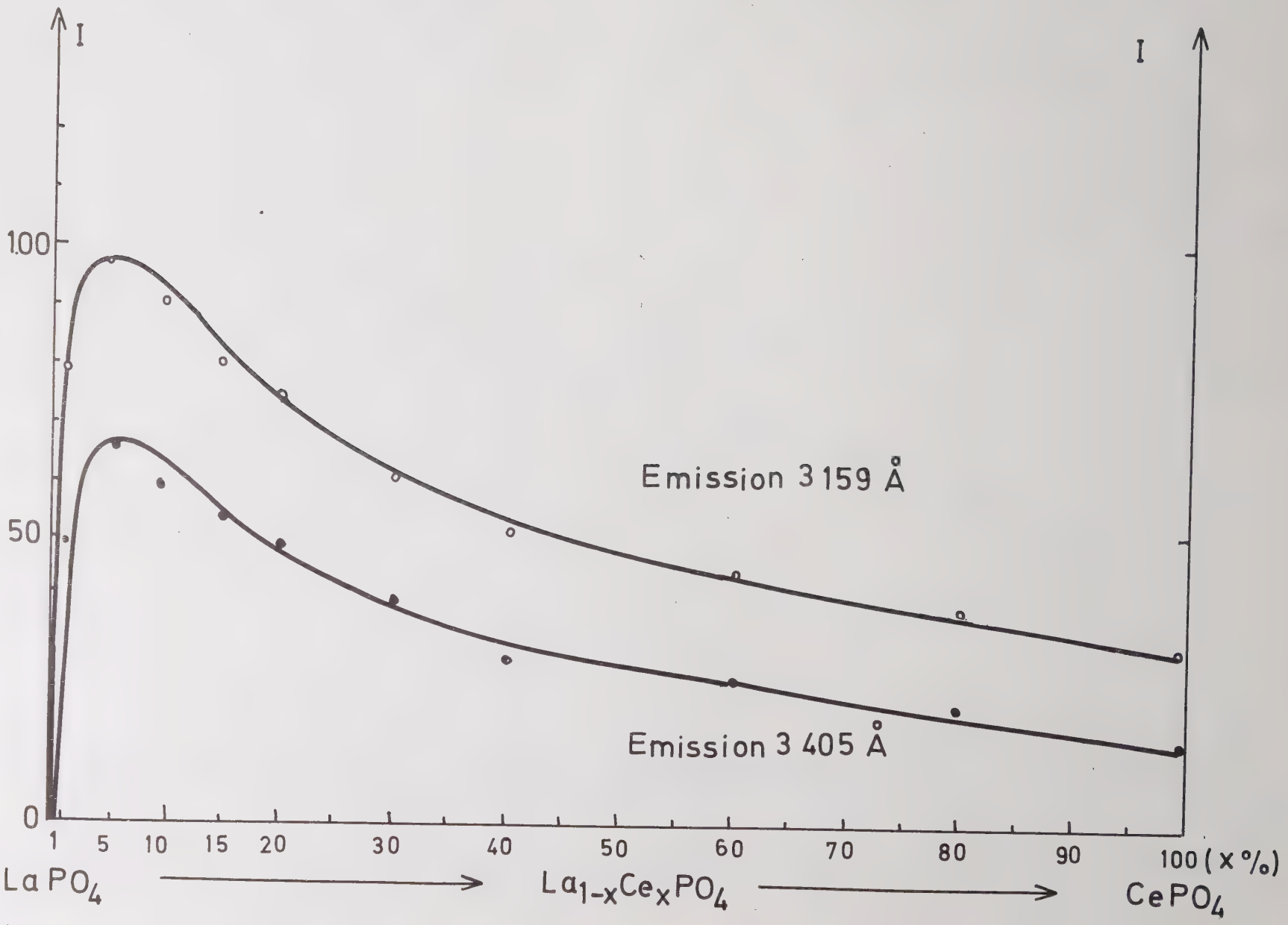
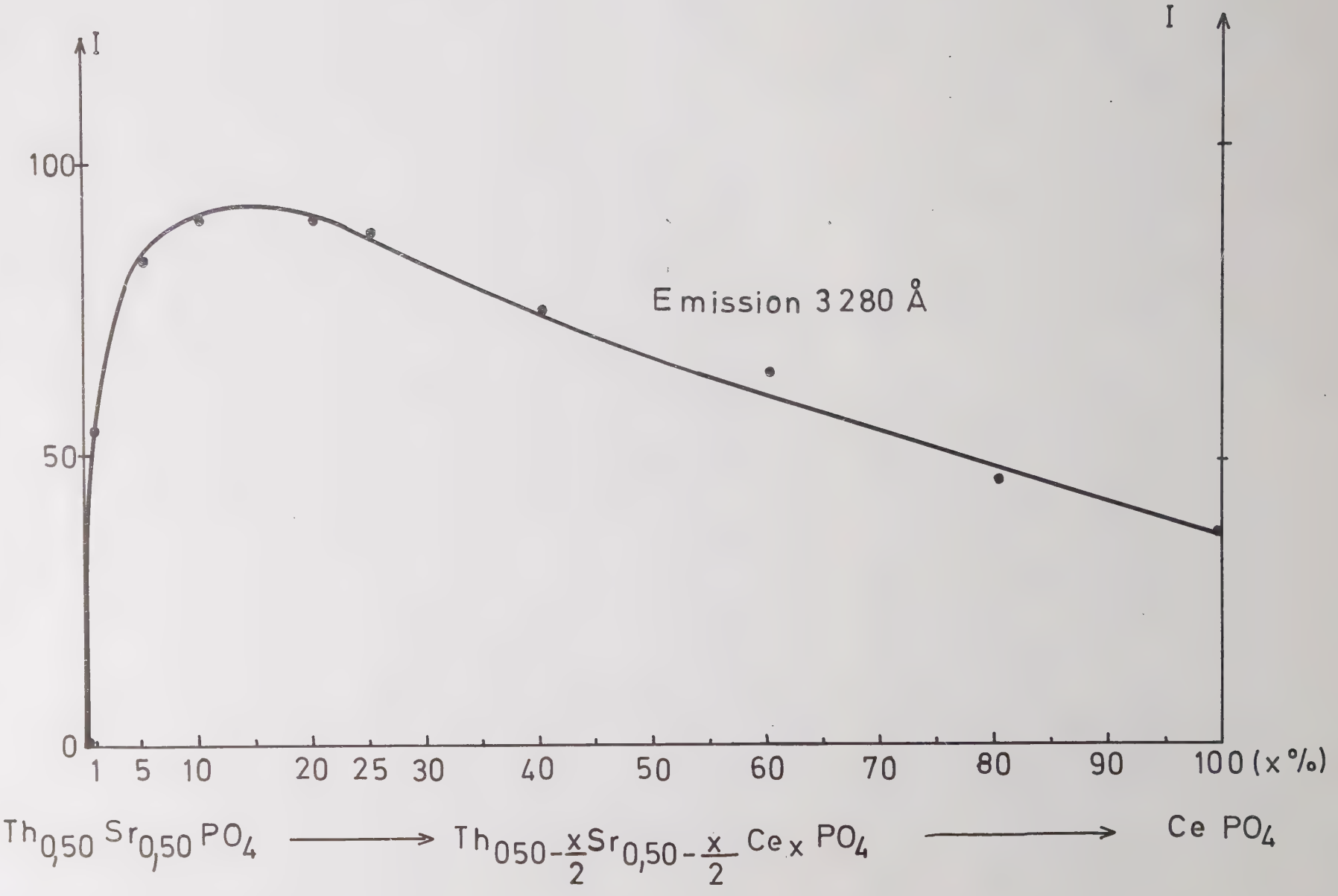


figure : 21

figure : 22

Intensité de fluorescence de l'ion Ce^{3+} en fonction de la concentration



Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation ont été établis comme pour l'ion Tb^{3+} suivant la méthode décrite dans le paragraphe 2.1. L'analyse s'est faite sur la bande d'émission du cérium à 3 405 Å pour $LaPO_4$ et celle à 3 475 Å pour $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$. Nous avons choisi ces bandes afin d'éliminer dans le domaine 3 000 - 3 200 Å le recouvrement de l'excitation et de l'émission. La largeur de bande de l'excitation était de 50 Å.

Nous avons réuni dans les figures 23 et 24 les spectres d'excitation des orthophosphates contenant respectivement 5, 20, 40 et 100 % de cérium.

Les figures contiennent les éléments suivants :

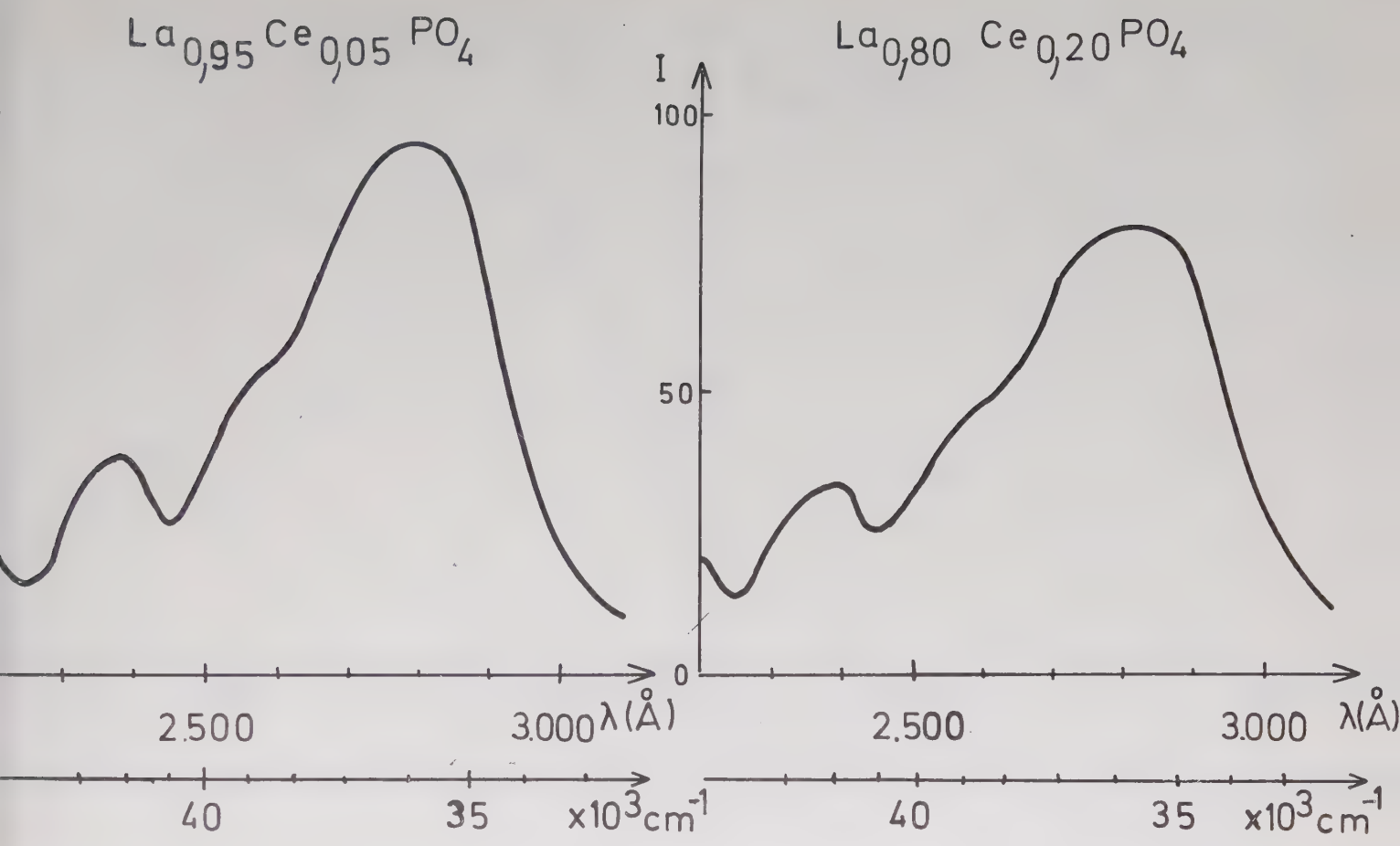
- L'intensité des maxima varie avec la teneur en activateur (le composé dopé à 5 % est le plus intense dans la série à base de lanthane, et le composé dopé à 20 % est le plus intense dans la série à base de thorium et de strontium).

- Pour les deux premiers composés qui contiennent respectivement 5 et 20 % de cérium, les courbes présentent trois maxima situés à 2 400 Å, 2 600 Å, 2 800 Å, pour la série $La_{1-x}Ce_xPO_4$ et à 2 400 Å, 2 600 Å, 2 850 Å, pour la série $Th_{\frac{1-x}{2}}Sr_{\frac{1-x}{2}}Ce_xPO_4$; pour les deux derniers composés dopés à 40 % et 100 %, quelque soit la série, elles n'en présentent plus que deux. Ces deux maxima se trouvent situés à 2 400 Å et 2 950 Å lorsque x = 1 c'est à dire pour $CePO_4$.

- Du composé $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$ à $CePO_4$, les maxima se déplacent vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement est de l'ordre de 150 Å. Il est de 100 Å environ du composé $Th_{0,475}Sr_{0,475}Ce_{0,05}PO_4$ à $CePO_4$.

Le tableau VI résume les résultats relatifs aux spectres d'excitation.

SPECTRES D'EXCITATION DE Ce^{3+} :



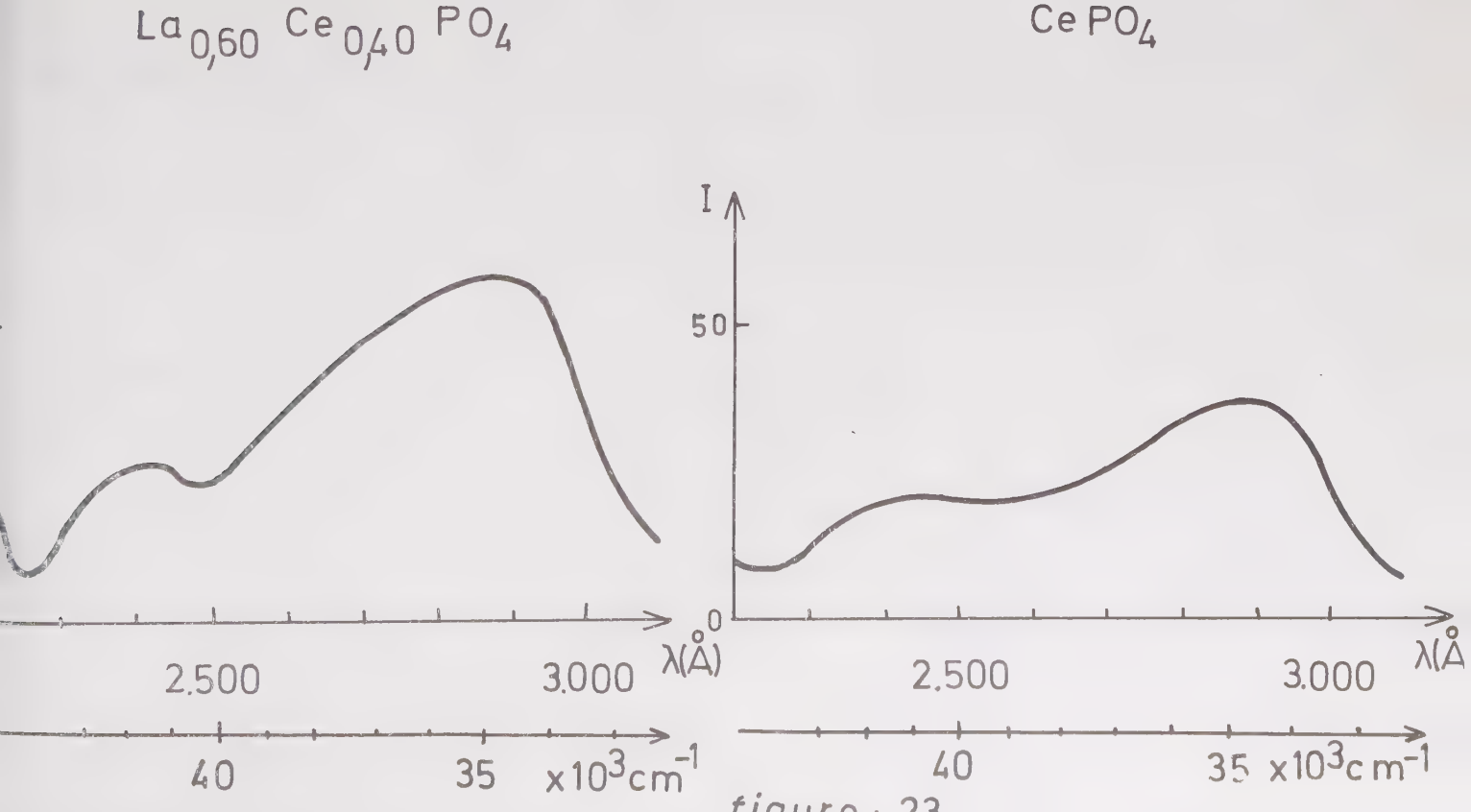


figure : 23

SPECTRES D'EXCITATION de Ce^{3+} :

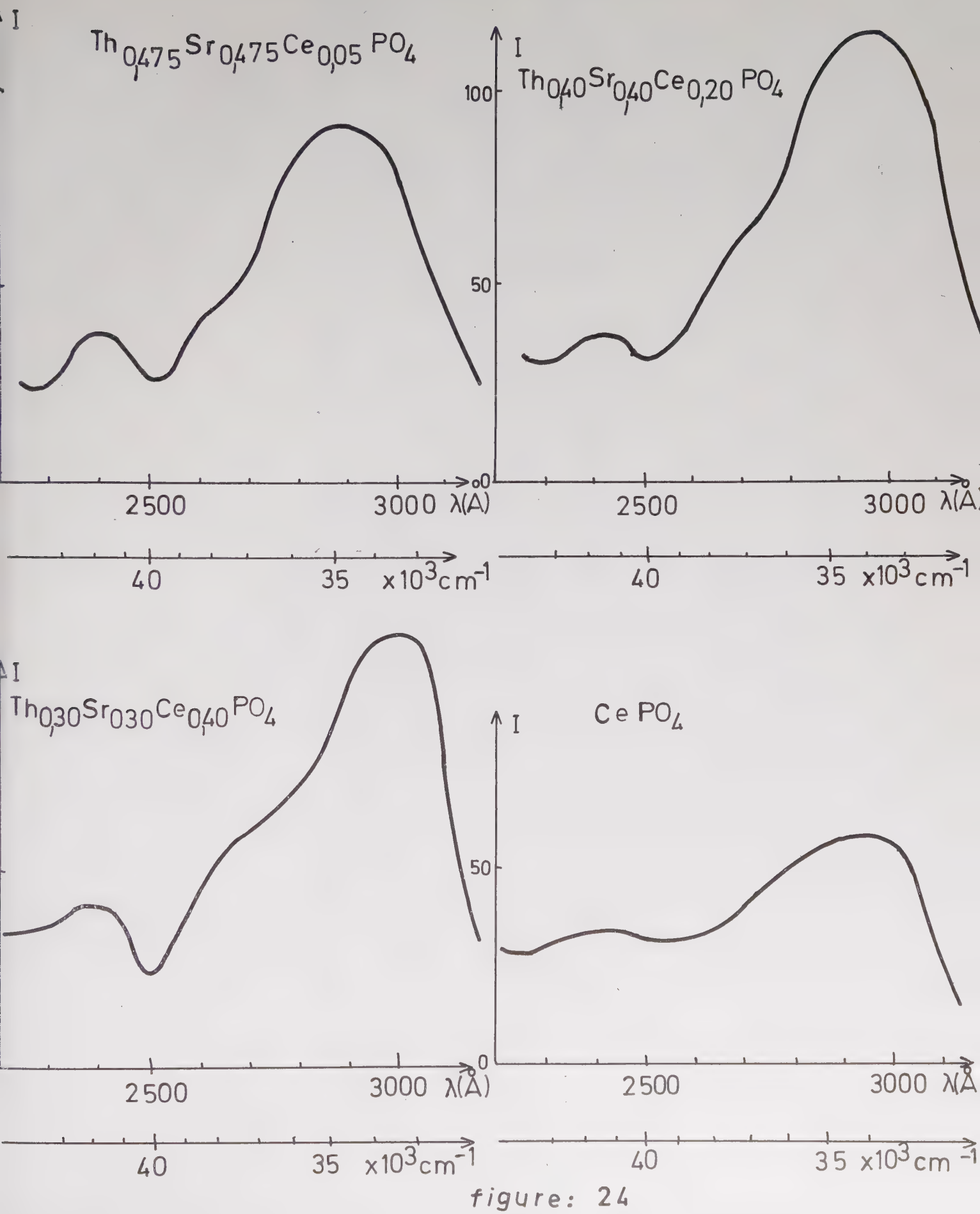


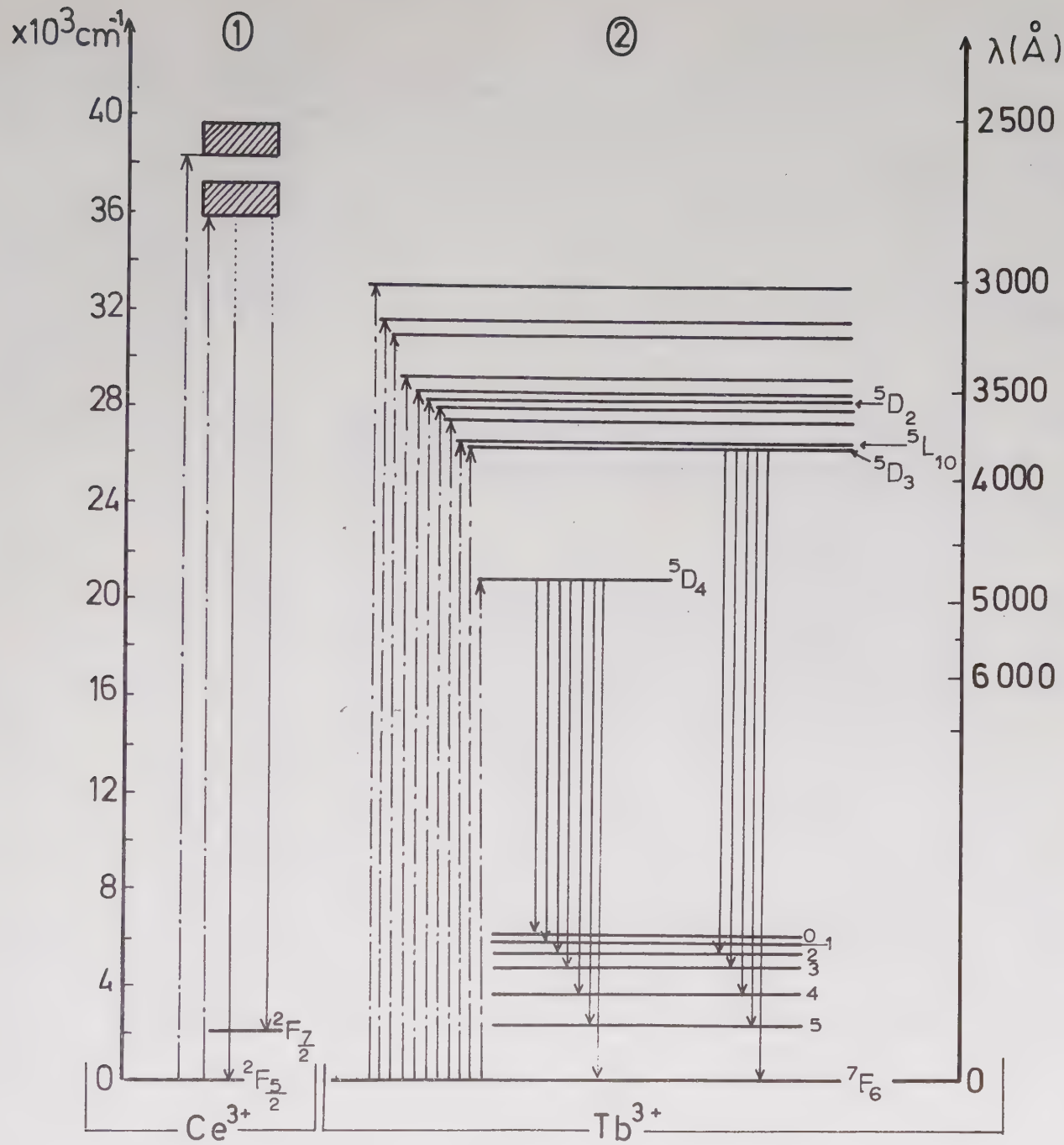
figure: 24

Tableau VI

COMPOSES	Max. de la 1ère bande		Max. de la 2ème bande		Max. de la 3ème bande	
	λ (Å)	σ (cm^{-1})	λ (Å)	σ (cm^{-1})	λ (Å)	σ (cm^{-1})
$La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$	2 380	42 016	2 590	38 610	2 800	35 714
$Th_{0,475}Sr_{0,475}Ce_{0,05}PO_4$	2 400	41 666	2 620	38 167	2 840	35 211
$CePO_4$	2 450	40 816	---	---	2 950	33 898

En conclusion, pour résumer les résultats spectroscopiques obtenus avec le terbium et le cérium, nous avons représenté sur les figures 25a et 25b les schémas des transitions observées :

1) dans $LaPO_4$ figure 25a
2) dans $CePO_4$ figure 25b



Schema des transitions observées dans les spectres d'absortion ↑ et de fluorescence ↓ de

$La_{0,95}\ Ce_{0,05}\ PO_4$ ① $La_{0,85}\ Tb_{0,15}\ PO_4$ ②

figure : 25a

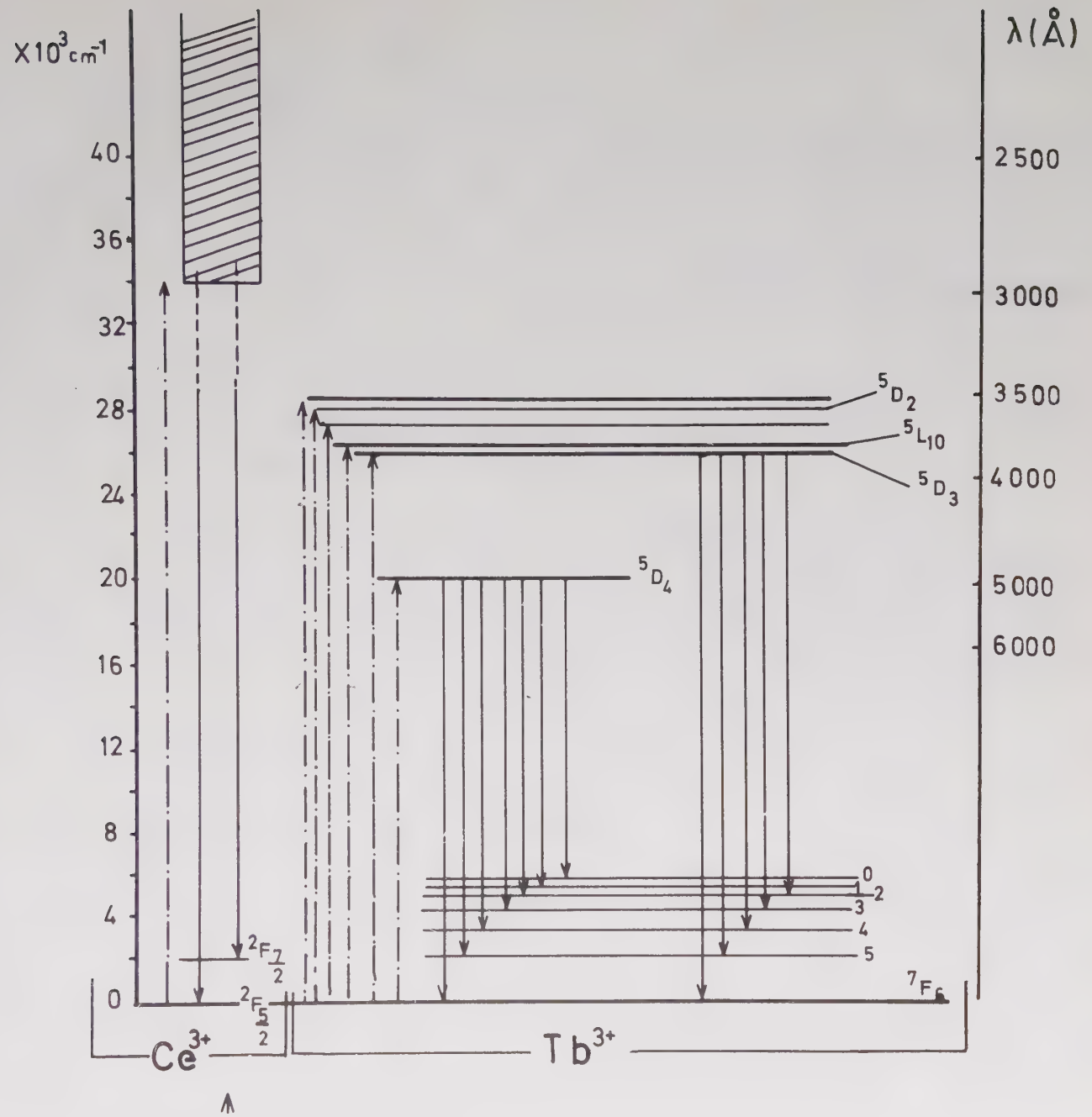


Schéma des transitions observées dans les spectres d'absorption et de fluorescence de

$Ce_{0,95}\ Tb_{0,05}\ PO_4$

figure : 25 b

2.2.2. - Résultats relatifs au couple Tb^{3+} - Ce^{3+}

Les résultats groupés dans les paragraphes précédents montrent l'importance de l'environnement de l'ion Tb^{3+} sur les mécanismes de son émission. Le fait que $CePO_4$:Tb par comparaison avec les autres composés $LaPO_4$:Tb, et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$:Tb, possède une luminescence très intense, montre que le cérium joue un rôle prépondérant, dans les mécanismes précédents. L'étude des propriétés spectroscopiques de Tb^{3+} en particulier celle de son spectre d'excitation confirme cette influence. Des phénomènes de transfert d'énergie interviennent de toute évidence entre les ions terbium et cérium dans ces composés.

Il nous est apparu intéressant d'étudier l'évolution des intensités de fluorescence de l'ion Tb^{3+} dans les systèmes $LaPO_4$-$CePO_4$ et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$-$CePO_4$. Nous avons adopté une concentration en terbium constante, égale à 5 % de façon que les formules générales des composés étudiés s'écrivent :

$$La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}PO_4$$

$$Th_{0,475-\frac{x}{2}}Sr_{0,475-\frac{x}{2}}Ce_x\,Tb_{0,05}PO_4$$

Les figures26aet26b réunissent pour chaque système les variations des quatre émissions principales du terbium, $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ avec J = 6, 5, 4, 3, en fonction de la concentration en cérium. Le maximum d'intensité pour les quatre émissions est obtenu pour une concentration voisine de 30 % (x = 0,30) dans la série à base de lanthane et 40 % (x = 0,40) dans la série à base de thorium et de strontium.

Nous avons complété cette étude en adoptant d'autres concentrations en terbium successivement égales à 0,01, 0,02, 0,10 et 0,115. Les figures 27a,27b,27c,27d représentent l'intensité de la transition $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ du terbium en fonction de la concentration en

cérium pour les deux séries de composés.On remarquera que les maxima se déplacent vers les petites teneurs en cérium lorsque la concentration de terbium augmente. La figure 28 montre ces variations. Elle permet de déduire pour chaque concentration en terbium, la teneur en cérium correspondant à la fluorescence maximum de l'ion Tb^{3+}.La relation qui lie ces deux grandeurs est une fonction décroissante de la concentration en terbium.

L'étude des spectres d'excitation montre également l'influence de la présence du cérium dans ces composés sur le rendement relatif de fluorescence de Tb^{3+}.Nous avons reproduit les courbes correspondantes aux composés $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}PO_4$ sur la figure 29 et des composés $Th_{0,475-\frac{x}{2}}Sr_{0,475-\frac{x}{2}}PO_4$ sur la figure 30 avec x=0,05, 0,20 0,40, 0,95. L'analyse a été faite sur l'émission principale du terbium ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Un déplacement des maxima des courbes vers les grandes longueurs d'onde pour des concentrations croissantes de cérium apparaît. Il faut signaler en outre que, vers 3 600 - 3 800 Å, domaine spectral non représenté sur les figures 29 et 30 il existe une bande d'excitation secondaire dont l'intensité faible varie très peu avec la teneur en cérium et qui correspond à des transitions d'absorption des niveaux 4f de l'ion Tb^{3+} ($^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$, $^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$, $^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$, $^7F_6 \rightarrow {}^5L_8$). Cette bande faible est représentée sur la figure 15 .

Les variations d'intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de sa concentration ont déjà été étudiées pour les composés $LaPO_4$:Tb, $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$:Tb et $CePO_4$:Tb (paragraphe 2.2.1.1.). Nous avons repris cette étude pour les composés intermédiaires activés avec du terbium et du cérium et caractérisés par les formules générales :

$La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ avec x = 0, 0,20, 0,60, 0,80, 1 et $0 \leqslant y \leqslant 0,15$.

$Th_{0,50-\frac{x+y}{2}}Sr_{0,5-\frac{x+y}{2}}Ce_x\,Tb_yPO_4$

avec x = 0, 0,20, 0,40, 0,60, 1

et $0 \leqslant y \leqslant 0,15$

Les figures 31 et 32 montrent ces variations pour chaque série et permettent de déterminer les concentrations en terbium correspondant à la fluorescence maximum. L'émission du terbium correspondant à la transition $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ a été analysée.

A partir de ces résultats, nous avons déduit pour chaque concentration en cérium la teneur en terbium correspondant à la fluorescence maximum de cet ion (figure 33). Pour les deux séries de composés, la relation liant ces deux grandeurs est identique et se révèle être une fonction linéaire décroissante de la concentration en cérium.

Nous avons constaté que la fluorescence du cérium ne disparaissait pas en présence du terbium. De ce fait, nous avons pu déterminer les variations de l'intensité de fluorescence du cérium en fonction de la concentration en terbium (figure 34) dans les trois composés suivants :

$La_{0,80-x}Ce_{0,20}Tb_xPO_4$

$Ce_{1-x}Tb_xPO_4$

$Tb_{0,40-\frac{x}{2}}Sr_{0,40-\frac{x}{2}}Ce_{0,20}Tb_xPO_4$

avec $0 \leqslant x \leqslant 0,10$

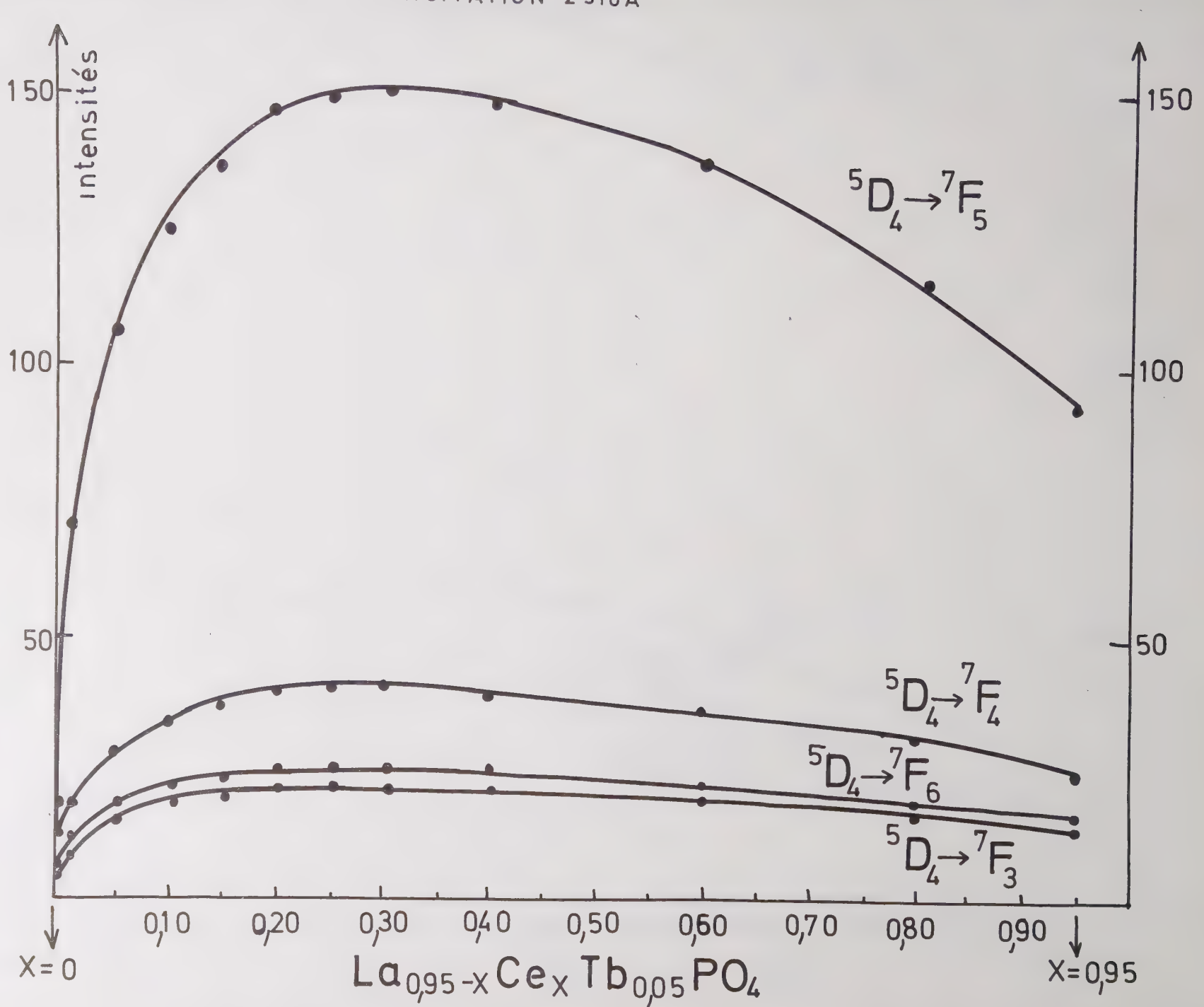

EXCITATION 2510Å
intensités
150
100
50
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
X=0
X=0,95
$La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}PO_4$

figure : 26a

Intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de la concentration en Ce^{3+}

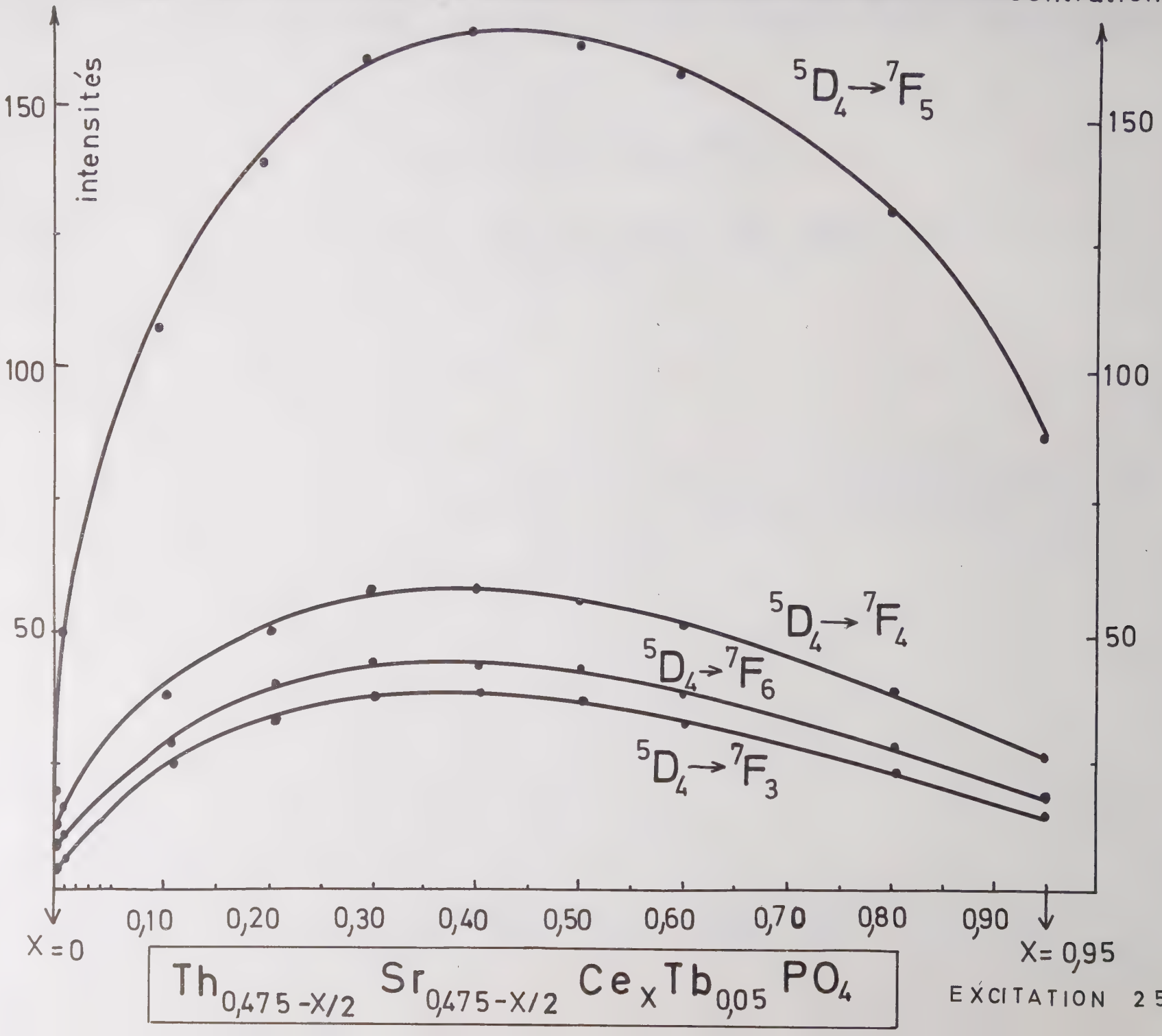


figure : 26 b

Intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de la concentration en Ce^{3+}

EXCITATION 2 510 Å

$La_{0,99-X}Ce_X\ Tb_{0,01}PO_4$ —•

$Th_{0,495-\frac{X}{2}}Sr_{0495-\frac{X}{2}}\ Ce_X Tb_{0,01}PO_4$ ——o

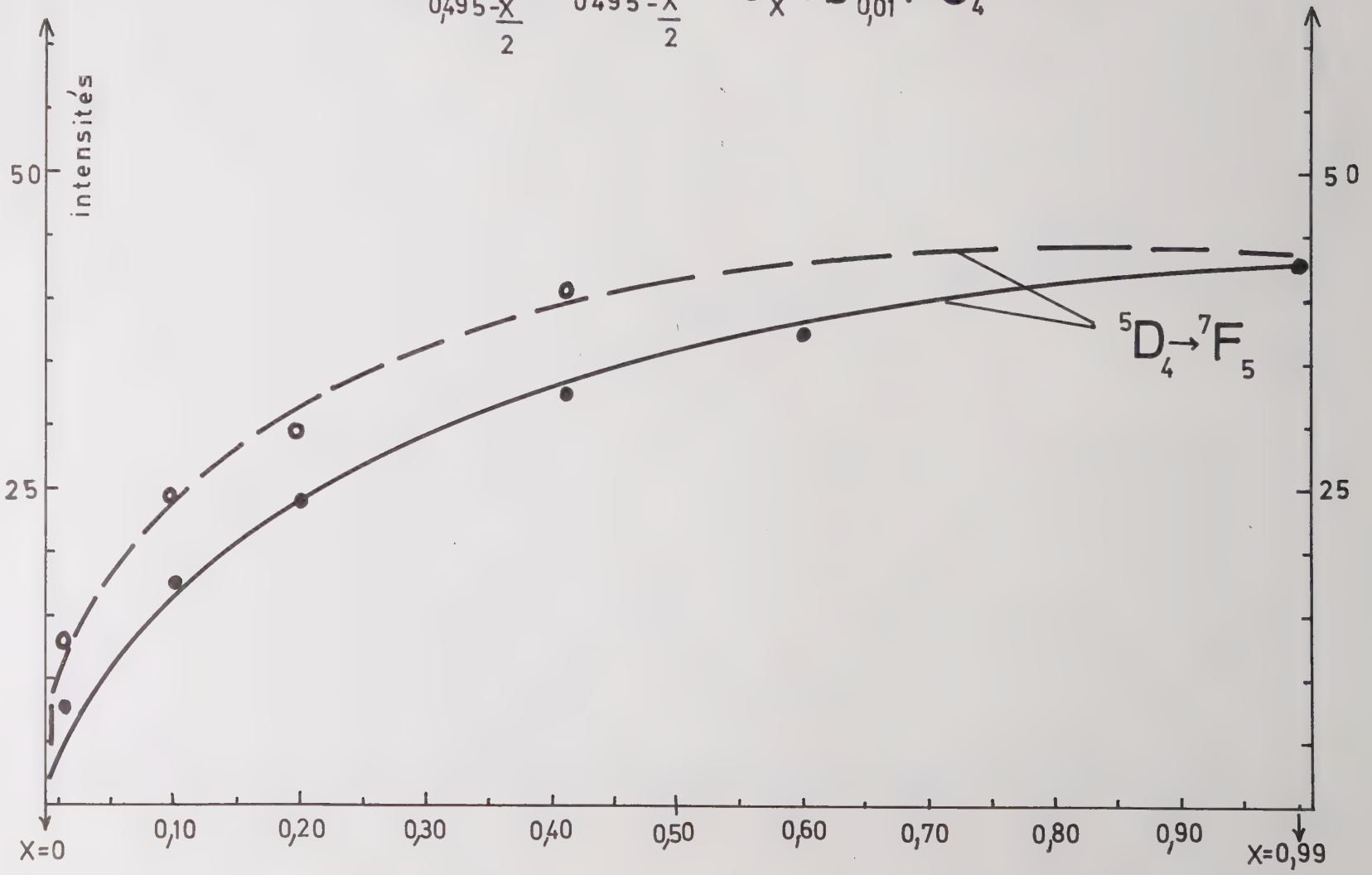


figure : 27a

Intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de la concentration en Ce^{3+}

$La_{0,98-X}\ Ce_X\ Tb_{0,02}PO_4$

EXCITATION 2510 Å

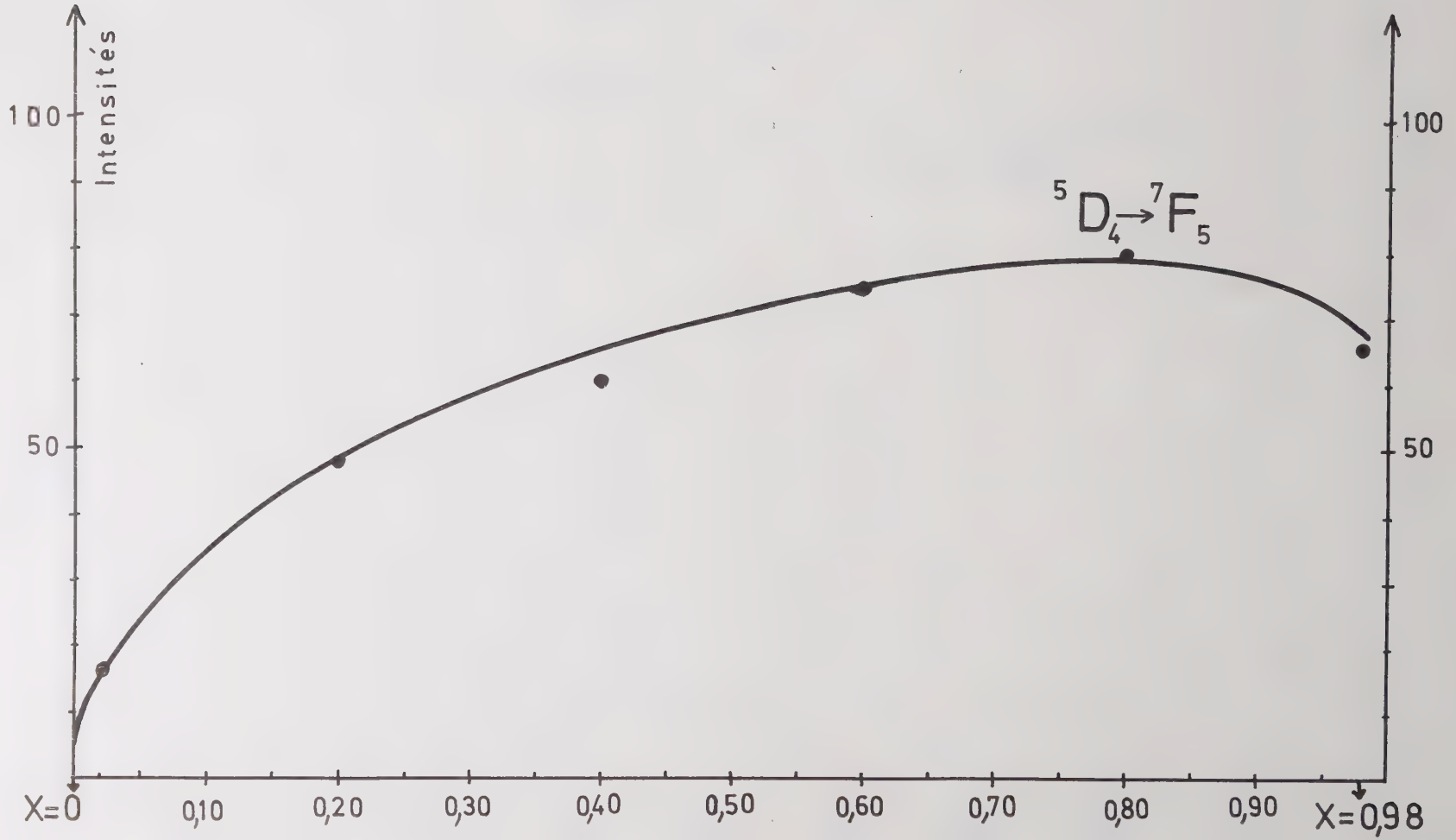


figure: 27 b

Intensité de fluorescence de l'ion Tb^{3+} en fonction de la concentration en Ce^{3+}

$Th_{0,45-\frac{X}{2}}\ Sr_{045-\frac{X}{2}}\ Ce_X\ Tb_{0,10}\ PO_4$ ——o

$La_{0,90-X}\ Ce_X\ Tb_{0,10}\ PO_4$ ——•

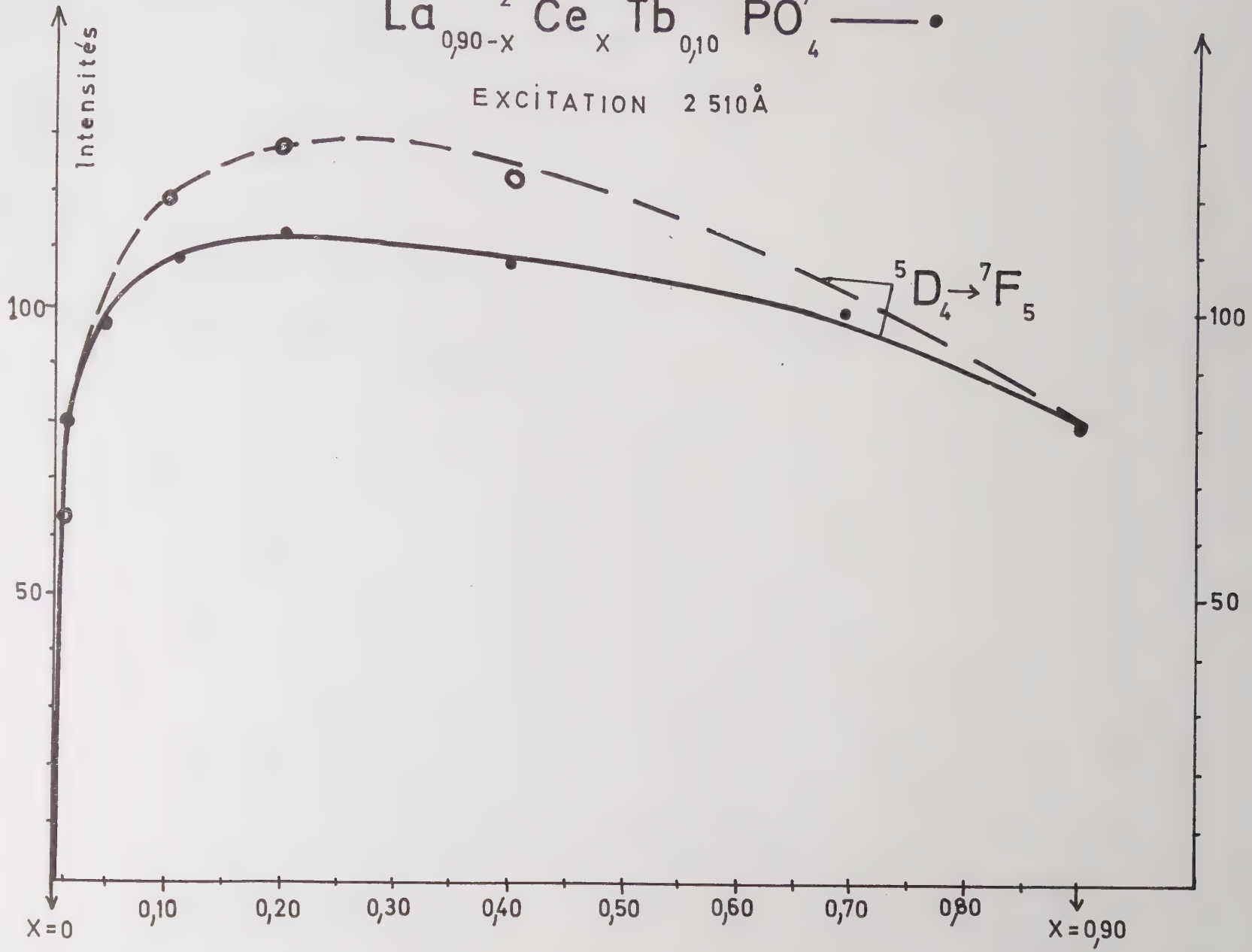


figure: 27c

$La_{0,885-x}\ Ce_x\ Tb_{0,115}\ PO_4$

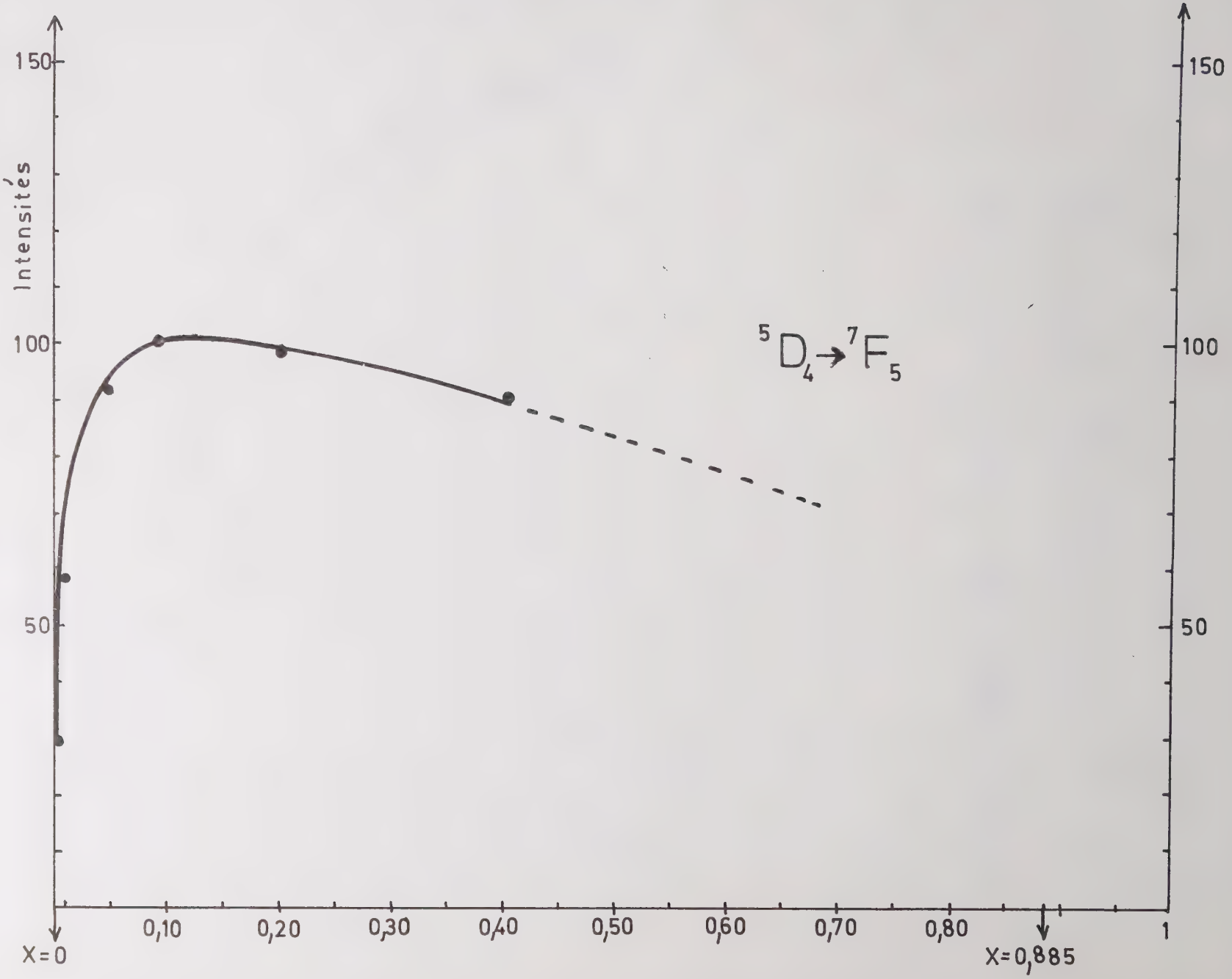


figure:27d

riation en fonction de la concentration en Terbium, des concentrations en Cérium correspondant a la fluorescence maximum

$La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ —— •

$Th_{\frac{0-x-y}{2}}Sr_{\frac{1-x-y}{2}}Ce_xTb_yPO_4$ —— o

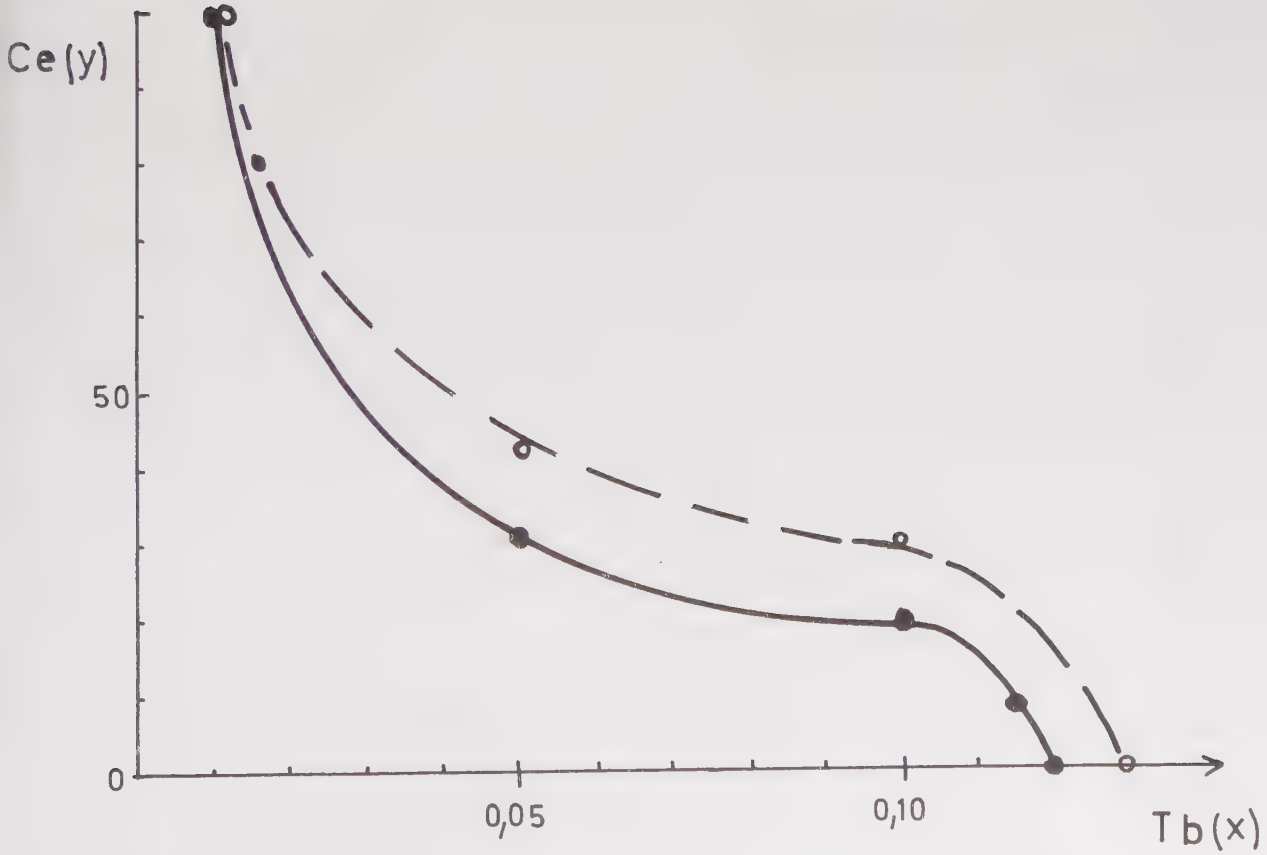
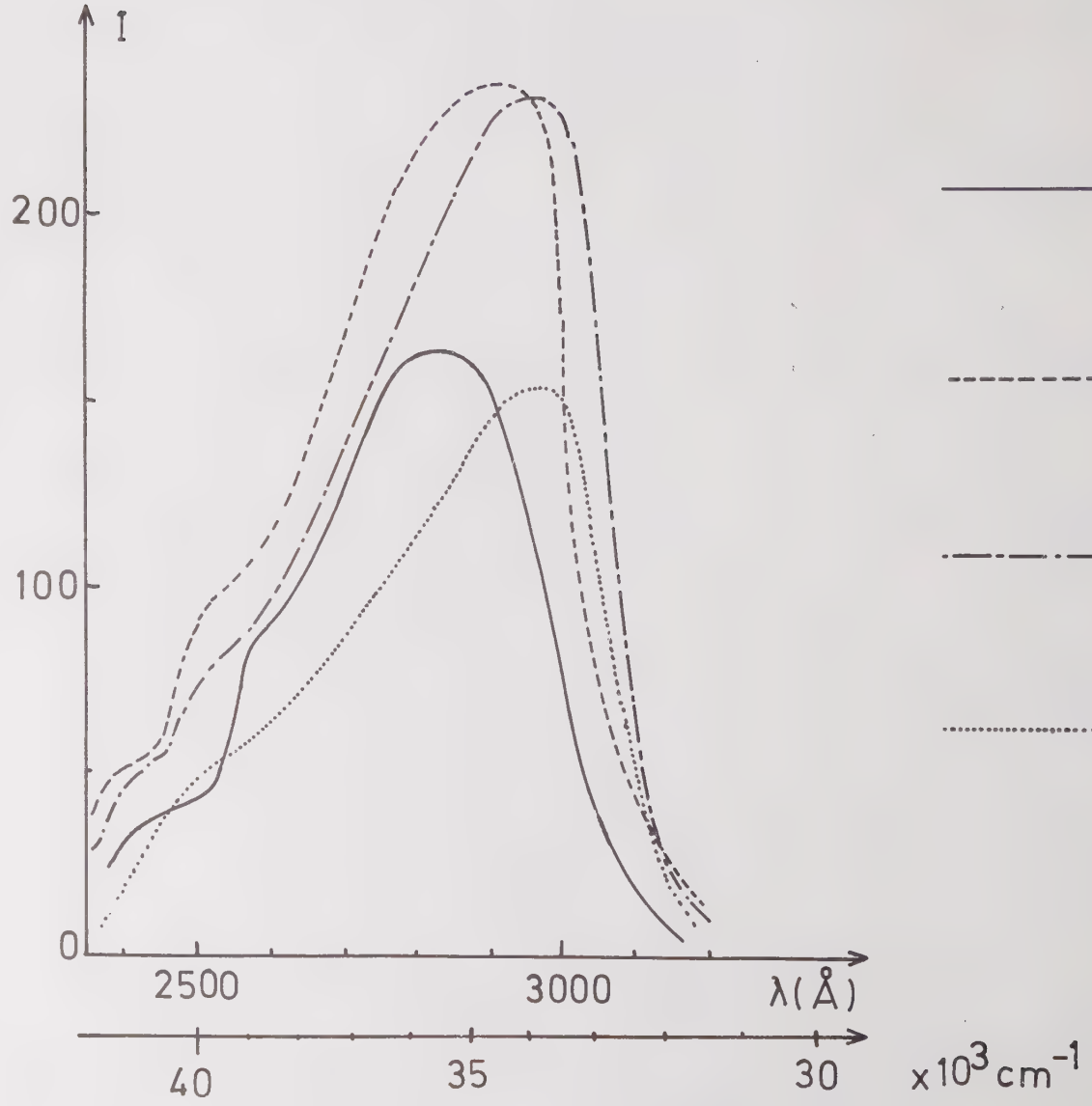


figure: 28

SPECTRES D'EXCITATION



——— $La_{0,90}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$

- - - - - - - - $La_{0,75}Ce_{0,20}Tb_{0,05}PO_4$

—·—·— $La_{0,55}Ce_{0,40}Tb_{0,05}PO_4$

..... $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$

figure : 29

SPECTRES D'EXCITATION

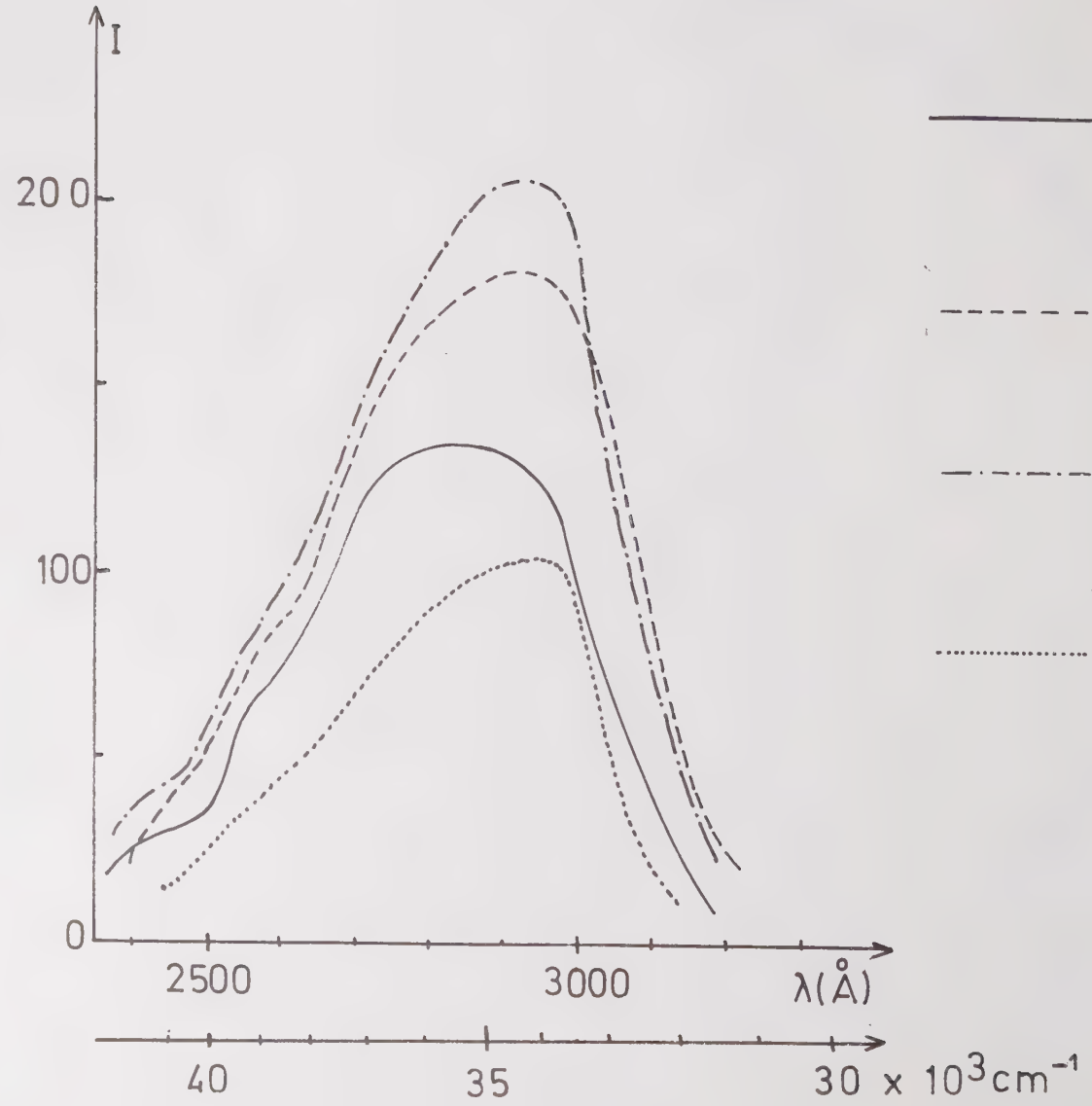


figure : 30

——— $Th_{0,45}Sr_{0,45}Ce_{0,05}Tb_{0,05}PO_4$

- - - - - - $Th_{0,375}Sr_{0,375}Ce_{0,20}Tb_{0,05}PO_4$

—·—·— $Th_{0,225}Sr_{0,225}Ce_{0,40}Tb_{0,05}PO_4$

····· $Ce_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$

Intensité de fluorescence de Tb^{3+} en fonction de sa concentration

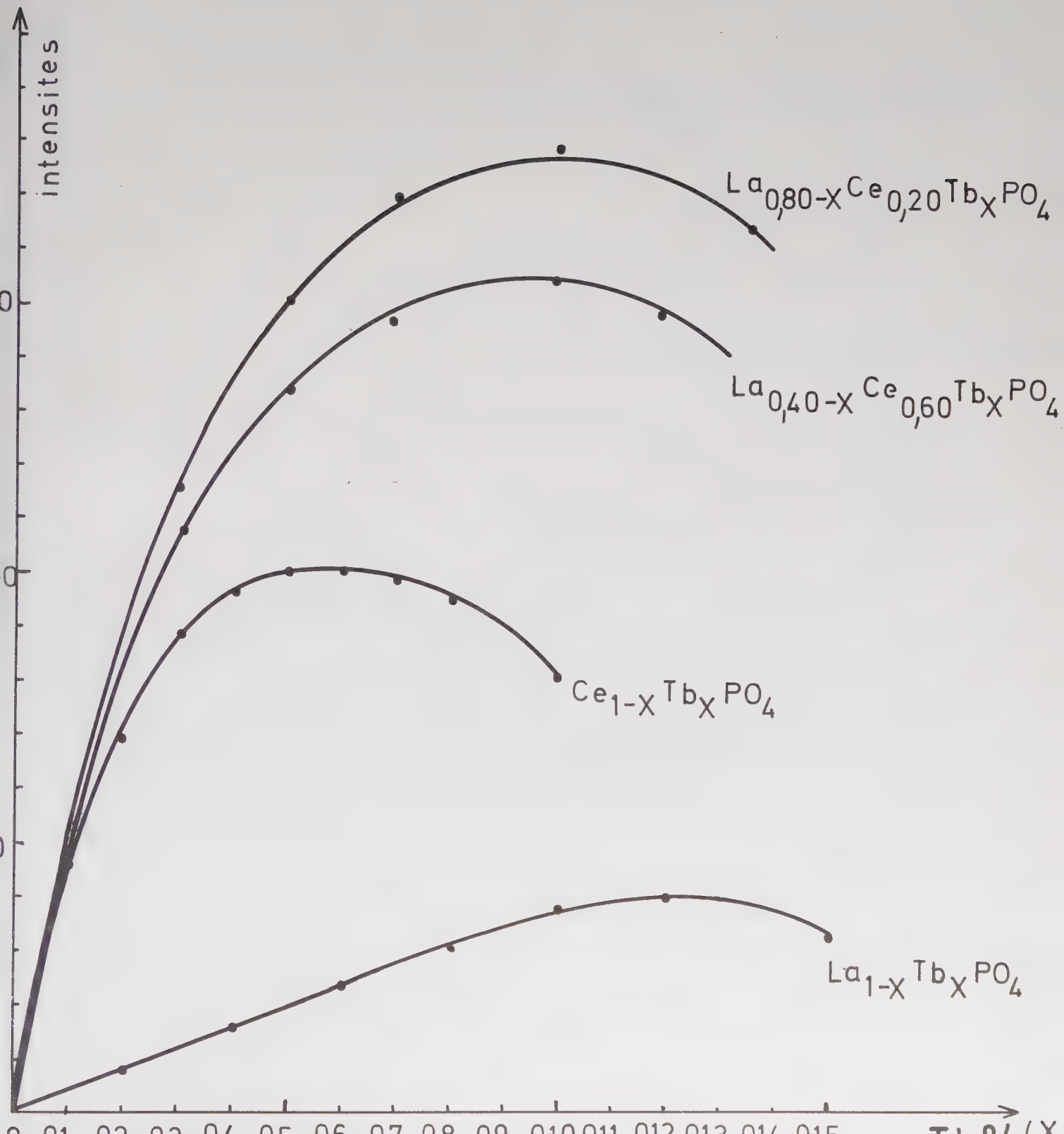


figure : 31

tensité de fluorescence de Tb^{3+} en fonction de sa concentration

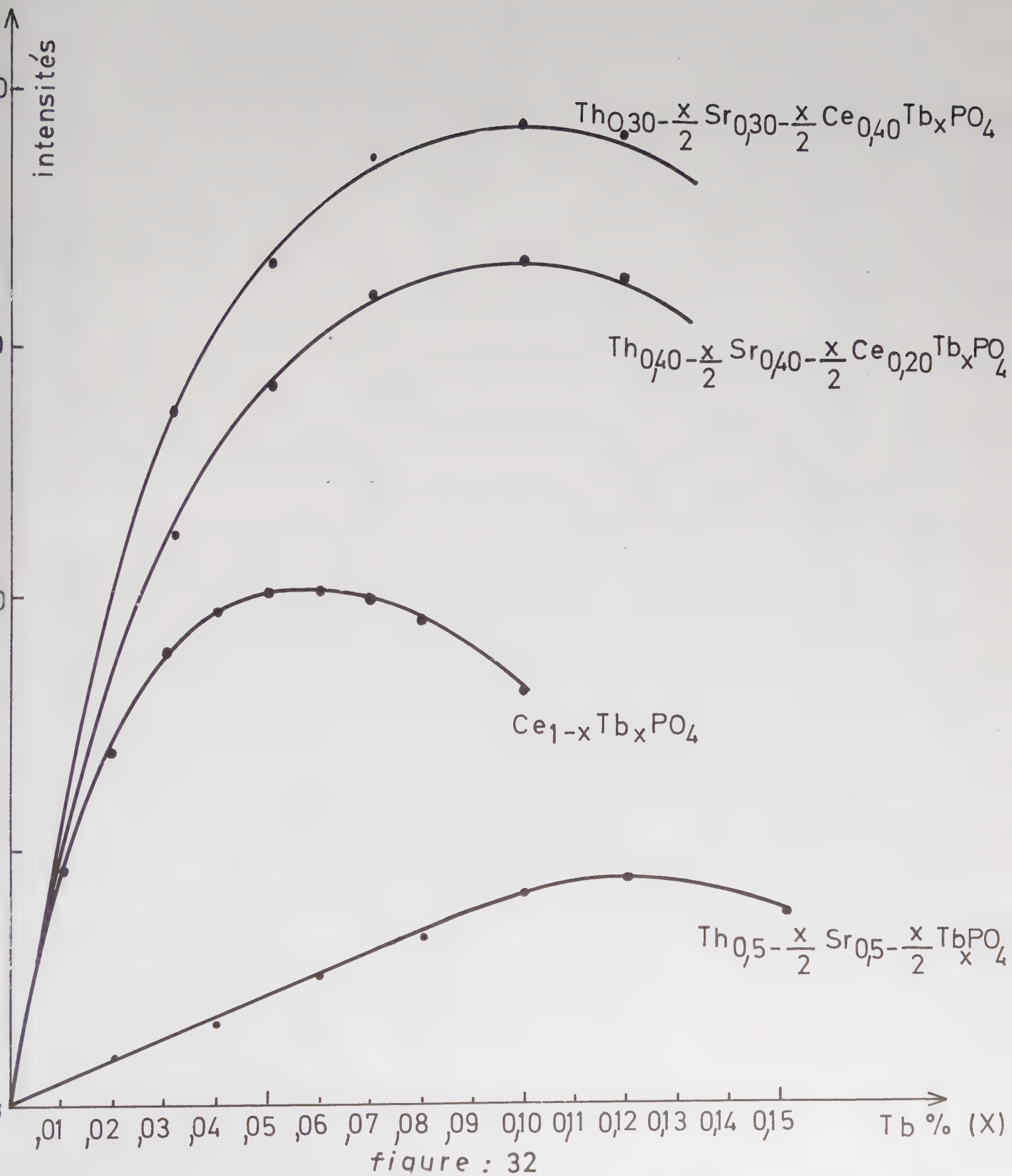


figure : 32

Variation en fonction de la concentration en Cérium, des concentrations en Terbium correspondant à la fluorescence maximum

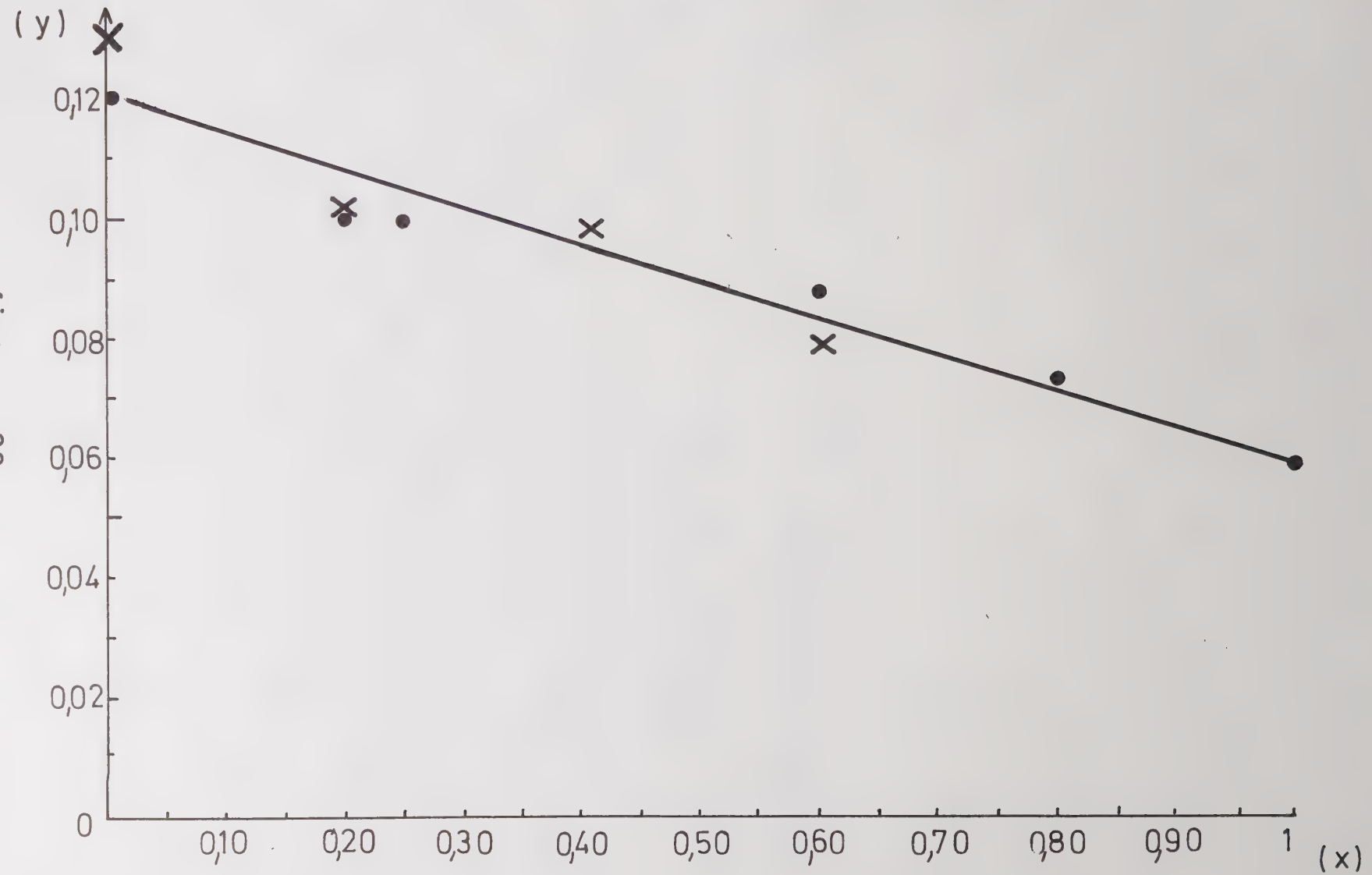


figure : 33

• $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$

× $Th_{0,5-\frac{x+y}{2}}Sr_{0,5-\frac{x+y}{2}}Ce_xTb_yPO_4$

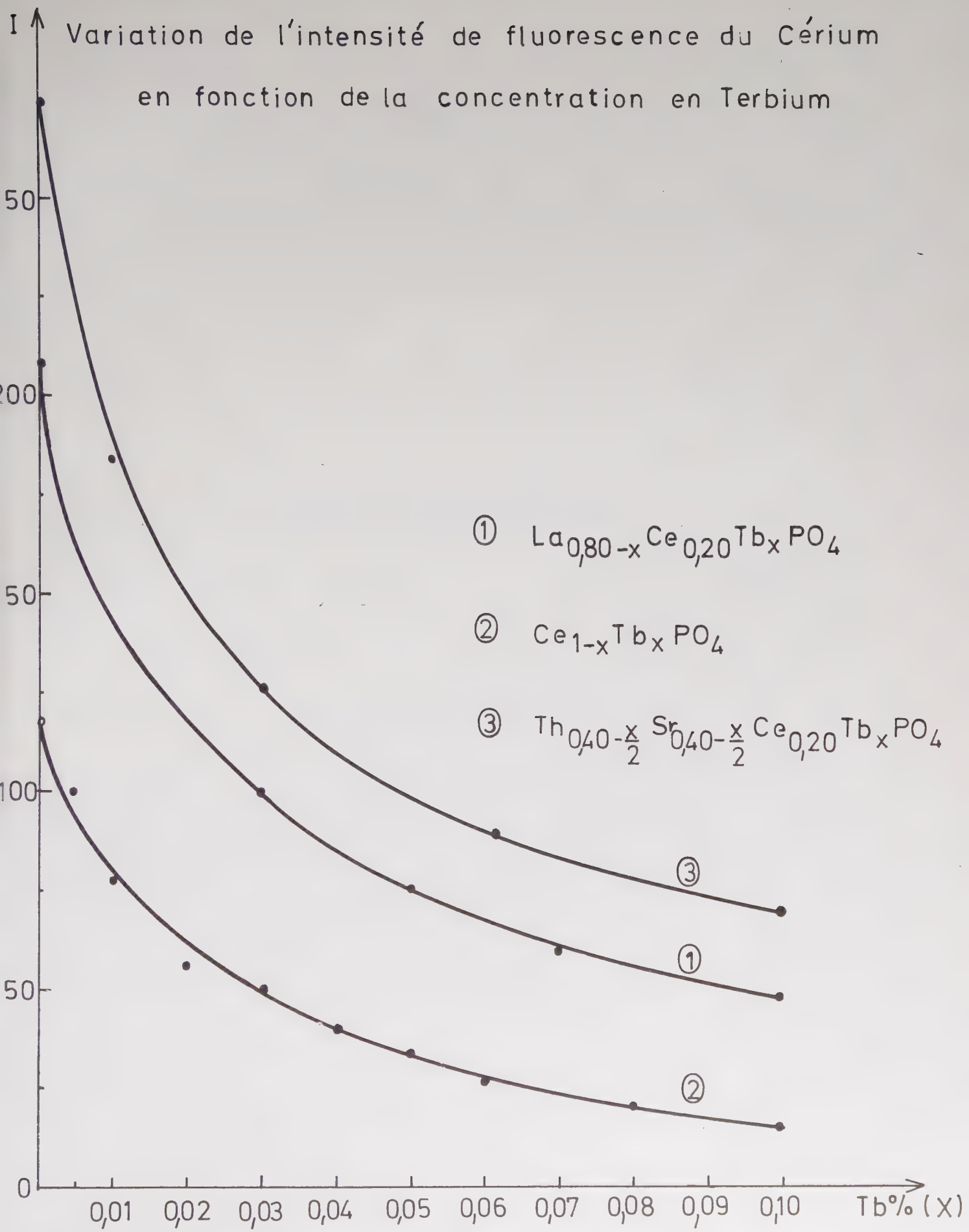

Variation de l'intensité de fluorescence du Cérium
en fonction de la concentration en Terbium
I
50
200
50
100
50
0
① $La_{0,80-x}Ce_{0,20}Tb_xPO_4$
② $Ce_{1-x}Tb_xPO_4$
③ $Th_{0,40-\frac{x}{2}}Sr_{0,40-\frac{x}{2}}Ce_{0,20}Tb_xPO_4$
③
①
②
0,01 0,02 0,03 0,04 0,05 0,06 0,07 0,08 0,09 0,10
Tb% (X)

figure : 34

C H A P I T R E 3

INTERPRETATION DES RESULTATS

3.1 - EXPLICATION DES SPECTRES DE Tb^{3+} ET DE Ce^{3+}

3.1.1 - Généralités sur les spectres de lanthanides dans les solides

A) Dans l'ion libre, les électrons 4f des lanthanides sont soumis à de nombreuses interactions dont la classification est la suivante dans le cadre du modèle du champ central (15) :

a) Attraction coulombienne du noyau et répulsion coulombienne vis à vis des autres électrons pour chaque électron 4f. L'approximation qu'est le modèle du champ central consiste essentiellement à admettre que chaque électron 4f est soumis d'une part au champ du noyau et d'autre part à un champ moyen créé par les autres électrons ; aucune direction de l'espace n'étant privilégiée, ce dernier champ a une symétrie sphérique. Tout se passe comme si, pour chaque électron 4f, l'ensemble des autres électrons formait un écran négatif autour du noyau positif, c'est à dire comme si chaque électron 4f était soumis au champ d'une charge attractive Ze inférieure à la charge du noyau.

b) Répulsion coulombienne entre les électrons 4f

c) Couplage spin-orbite

L'importance relative de ces interactions est par ordre décroissant : attraction effective du noyau, répulsion coulombienne interélectronique et couplage spin-orbite.

L'ion lanthanide dans un solide est soumis, en plus des interactions considérées précédemment, à une interaction cristalline due au champ électrique créé par les ions environnant le lanthanide (effet Stark). L'effet d'écran des couches $(5s)^2$ et $(5p)^6$ fait que cette interaction reste faible vis à vis des autres précitées pour les électrons 4f. Par contre, l'interaction des électrons 5d avec le réseau cristallin est prépondérante vis à vis du couplage spin-orbite (16 a) (17).

B) Rappel de notions relatives aux spectres optiques.

Les niveaux d'énergie d'un atome sont caracterisés par un moment total $\vec{J}$ et par d'autres nombres quantiques intermédiairesqui dépendent du type de couplage utilisé pour rendre compte des processus electroniques intra-atomiques.Dans le couplage RUSSEL-SAUNDERS ou couplage L.S,les moments orbitaux des electrons s'ajoutent pour donner un moment résultant $\vec{L}=\sum_i \vec{l}i$ ainsi que les spins pour donner un spin résultant $\vec{S}=\sum_i \vec{s}i$.Le couplage spin-orbite compose L et S pour arriver au moment total résultant $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$.

Dans le cas où l'interaction spin-orbite est forte,il faut d'abord coupler $\vec{l}$ et $\vec{s}$ de chaque électron $\vec{j}=\vec{l}+\vec{s}$ et ensuite ajouter les $\vec{j}$ des différents électrons pour obtenir le moment résultant total: $\vec{J}=\sum_i \vec{j}i$.C'est le couplage jj.

Le couplage L-S s'applique aux termes de base des configurations $(4f)^n$ des lanthanides avec une trés bonne approximation. Pour les autres termes de ces configurations,il est plus ou moins approché mais est utilisé pour les appellations des niveaux.Un niveau est alors noté: $^{2S+1}L_J$

-L; nombre quantique azimutal total,est un nombre entier: L=0,1,2,3,....A ces valeurs correspondent les lettres S,P,D,F,G.....

-S,spin total,est entier ou demi-entier.

-J, nombre quantique interne total,est entier ou demi-entier.

La dégénérescence du niveau est (2J+1)

La multiplicité d'un terme est définie par les (2S+1) valeurs que prend J.

Exemples:

Au terme de base du Terbium qui est ^7F corespondent 7niveaux ^7F_J avec J=6,5,4,3,2,1,0.

Au termede base du cérium ^2F correspondent 2 niveaux ^2F_J avec J=5/2,7/2.

C) Notions de spectroscopie cristalline.

a) Levée de dégénérescence par effet STARK cristallin.

La symétrie ponctuelle, qui caractérise l'ion ou l'atome libre, se trouve détruite lorsque l'ion est introduit dans un cristal et les niveaux se décomposent par effet STARK cristallin. La levée de dégénérescence dépend de la symétrie ponctuelle du site cationique (16a) Pour un état J donné, RUNCIMAN a calculé le nombre de niveaux STARK dans le cas des 32 groupes ponctuels cristallographiques et a montré qu'ils pouvaient être classés en 4 subdivisions:

1 cubique	O_h, O, T_h, T
2 hexagonal	D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3
3 tétragonal	D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_4, D_{2d}, S_4
4 basse symétrie	D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_6, S_2, C_1

Pour J entier, tous les groupes ponctuels de chaque subdivision donnent le même nombre de niveaux.

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
cubique	1	1	2	3	4	4	6	6	7
hexagonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11
tétragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13
basse symétrie	1	3	5	7	9	11	13	15	17

Pour J demi entier, tous les groupes possèdent le même nombre de niveaux égal à $J + \frac{1}{2}$ excepté pour ceux du système cubique.

J	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$
cubique	1	1	2	3	3	4	5	5
autre symétrie	1	2	3	4	5	6	7	8

b) - Règles de sélection

Dans les spectres des ions libres on observe deux types principaux de transitions :

a) transition dipolaires électriques

Ces transitions sont généralement très intenses. Elles sont soumises aux règles de sélection :

$\Delta J = 0, \pm 1$; $J = 0 \longleftrightarrow J = 0$ exclu ; changement de signe de la parité. La parité d'un état électronique est $(-1)^{\sum_i li}$, les li étant les nombres quantiques orbitaux. A l'intérieur d'une configuration, les transitions dipolaires électriques sont interdites à cause du non changement de parité. Toutefois l'intensité raisonnable et la répartition spatiale des raies correspondant aux transitions internes aux configurations $(4f)^n$, montrent que celles-ci ont un caractère dipolaire électrique. En effet en mélangeant les configurations, les termes impairs du champ cristallin font que J n'est plus un bon nombre quantique. Alors, la règle de sélection sur J devient pour les configurations $(4f)^n$ $\Delta J \leq 6$ (16)

2) transitions dipolaires magnétiques

Elles sont permises au sein d'une configuration et sont soumises aux règles de sélection :

$\Delta J = 0, \pm 1$; $J = 0 \longleftrightarrow J = 0$ exclu ; pas de changement de signe de la parité.

Elles sont permises à l'intérieur d'une configuration.

3.1.2 -Spectroscopie de l'ion Tb^{3+}.

La symétrie ponctuelle des sites cationiques dans les orthophosphates de type monazite est C_1.L'examen du tableau du paragraphe précédent montre que la levée de dégénérescence est totale dans ce cas.

L'etude des règles de sélection au moyen de la théorie des groupes (16b)permet de conclure que toutes les transitions dipolaires electriques et magnétiques sont permises pour la symétrie C_1,en respectant les autres règles de sélection sur les J.

Les figures 5 et 6 schématisent l'absorption de l'ion Tb^{3+}. Le nombre de raies observées est faible.A partir de la transition $^7F_6 \longrightarrow {}^5D_4$ deux niveaux ont été identifiés pour $^5D_4$ dans $LaPO_4$ et trois niveaux dans $CePO_4$ et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$. De même en fluorescence(fig9et10) le nombre de raies observées pour chaque transition est très inférieur à celui permis par la symétrie.On peut conclure que les spectres d'absorption et de fluorescence ne permettent pas de confirmer la symétrie du site du cation Tb^{3+} dans les composés étudiés.

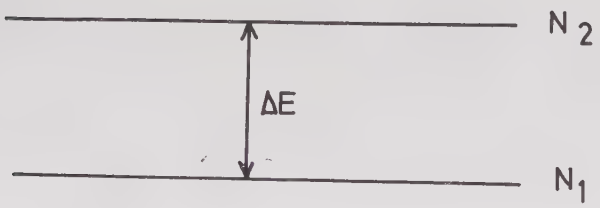
La caractérisation de la nature des transitions internes à la configuration $(4f)^7$ de l'ion Tb^{3+} inclus dans les orthophosphates nécéssiterait des investigations approfondies sur monocristaux (polarisation des raies).On peut dire que toutes les transitions ont des caractères dipolaires partiellement electriques et magnétiques,à cause du mélange des niveaux par le champ cristallin.L'importance relative des deux processus electromagnétiques dépend des niveaux impliqués dans la transition.

-Appendice-

Influence de la température sur les spectres d'absorption.

A température ordinaire (300°K) plusieurs niveaux de $^7F_6$ peuvent être peuplés par activation thermique.Leur population varie suivant la loi de BOLTZMANN:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{(-\frac{\Delta E}{k.T})}$$



N_1 est la population du niveau le plus bas et N_2 celle du niveau excité.

$N_1 + N_2 = N$ est le nombre total d'électrons.

Des expressions précédentes on déduit:

$$N_2 = N \frac{1}{1+e^{(\frac{\Delta E}{k.T})}}$$

Supposons que $^7F_6$ ait deux sous niveaux séparés par $\Delta E \simeq 80 cm^{-1}$ correspondant aux deux raies les plus éloignées de la transition $^7F_6 \longrightarrow {}^5D_4$.La répartition des électrons est la suivante:

-à 300°K : N_2=0,40N N_1=0,60N

-à 77°K : N_2=0,18N N_1=0,82N

En fait à température ordinaire (300°K) et à basse température (77°K) les spectres d'absorption sont identiques,la position des raies et leurs intensités relatives n'ayant pas varié .Il est donc probable qu'un seul niveau du multiplet fondamental soit peuplé à 300°K et à77°K et que les deux ou trois raies observées,suivant les composés dans lesquels l'ion est inclus,correspondentà des transitons aboutissant à des sous niveaux de $^5D_4$.

Remarques:

Nous pensons que l'observation d'une troisième raie associée à $^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ dans $CePO_4$:Tb et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$:Tb est due au fait que l'absorption de ces deux composés est plus intense que dans $LaPO_4$ (deux raies observées).

Par ailleurs, précisons que l'observation de l'absorption de Tb^{3+} n'a été facile que dans des orthophosphates activés à 10%. Pour des concentrations inférieures, seules quelques raies situées dans le proche ultraviolet apparaissent.

-3-1-3- Spectroscopie de l'ion Ce^{3+}.

Comme nous l'avons vu, l'electron 5d du cérium trivalent se trouve soumis beaucoup plus que l'electron 4f à l'influence des ions environnants.Ceci apparait lors de l'observation des spectres d'absorption et d'émission 4f$\leftrightarrow$5d.Ce sont des spectres de bandes et non plus de raies comme pour les transitions 4f$\leftrightarrow$4f.

-les transitions 4f$\leftrightarrow$5d sont permises par un processus dipolaire électrique .C'est pourquoi elles sont généralement intenses, du moins en absorption.Par contre,des phénomènes de transfert d'énergie ou d'extinction peuvent affecter notablement l'intensité d'émission.

-le couplage spin-orbtite pour l'électron 5d de Ce^{3+} étant faible vis àvis du champ cristallin, on peut le négliger. Pour la levée de dégénérescence, il suffit de considérer uniquement le moment orbital L=2. D'après le tableau précédent, la dégénérescence est complètetement levée pour la symétrie C_1 des orthophosphates (5 niveaux possibles : 2l+1=5).

Dans les orthophosphates de type monazite les premiers niveaux 5d excités sont observables dans le proche ultraviolet de 2400Å à 2900Å .Nous nous sommes trouvés comme précédemment avec le terbium, en présence de spectres très incomplets. Dans ce cas particulier nous avons comparé avec soin le spectre d'absorption et le spectre d'excitation de chaque composé.

Pour $La_{0,95}Ce_{0,05}PO_4$, les deux bandes d'absorption à 2 735Å et 2 576Å correspondent aux deux maxima relevés sur le spectre d'excitation à 2 800Å et 2 600Å .Le spectre d'excitation d'un composé dopé pouvant nous renseigner sur la position des niveaux d'un ion dopant, nous pensons que le troisième maximum situé à 2 380Å peut être attribué vraisemblablement à la présence d'un troisième niveau de l'ion cérium.De plus, l'évolution de ces deux types de spectres en

fonction de la concentration de Ce^{3+} indiquée sur les figures 18 et 23 montre bien leur grande similitude.

Des résultats comparables ont étés obtenus avec la série $Th_{0,5-\frac{x}{2}}\ Sr_{0,5-\frac{x}{2}}\ Ce_xPO_4$.

La température ne joue aucun rôle sur la structure des spectres proprement dite. Toutefois à 77°K, nous avons obtenu une meilleure précision sur la position des maxima des deux bandes d'absorption et de fluorescence. La différence d'énergie mesurée entre les maxima des deux bandes d'émission 2 297cm^{-1} dans $LaPO_4$:Ce et 1 711cm^{-1} dans $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$:Ce est voisine de celle calculée dans l'ion libre (2 253cm^{-1}) (13b) pour les deux sous niveaux du multiplet fondamental $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$.

3-2 -INTERACTIONS ENTRE LANTHANIDES.

3.2.1 -Généralités sur les transferts d'énergie.

Les conditions d'existence de transferts d'énergie ont été étudiées par FÖRSTER (I8,I9) dans le cas des molécules en solution, puis elles ont été appliquées par DEXTER dans les solides (20). Ils se manifestent lorsque l'absorption des radiations excitatrices et l'emission radiative ou non ne restent pas confinées à l'intérieur d'un même centre (21a, 21b). Les centres absorbeurs d'énergie S, sensibilisateurs, peuvent être des groupements anioniques tels que VO_4^{3-} (22) ou WO_4^{2-} (23), ou des ions tels que Sb^{3+}, Bi^{3+}, Ce^{3+} (24) introduit en faibles quantités. L'énergie absorbée par un centre S est transférée vers un centre d'émission appelé activateur A. Les activateurs les plus connus sont les ions de transitions (Bi^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+},....etc) et les ions lanthanides. Les processus de transfert d'énergie sans mouvement de charges sont au nombre de deux :

a) transfert radiatif

b) transfert non-radiatif

a) transfert radiatif

Il consiste en l'absorption par le centre activateur A de l'émission photonique du centre sensibilisateur S. Dans ce cas l'émission du sensibilisateur doit être forte dans le domaine où l'activateur absorbe intensément, ce qui implique un recouvrement important du spectre d'émission de S et du spectre d'excitation de A

b) transfert non radiatif

Dans ce processus, l'énergie se transfère soit par interactions multipolaires, soit par interactions d'échanges électroniques entre centres voisins.

DEXTER (20) a établi les formules donnant les probabilités de transfert d'énergie suivant les différents types d'interactions multipolaires :

-interactions dipole électrique - dipole électrique

-interactions dipole électrique - quadrupole électrique

-interactions quadrupole électrique - quadrupole électrique

-interactions dipole électrique - dipole magnétique.

Ce dernier type d'interactions dues à l'action d'un champ magnétique crée par le mouvement des électrons du sensibilisateur S sur l'activateur A sont, selon cet auteur, négligeables par comparaison avec les autres interactions.

Les trois premiérs types d'interactions se caractérisent en particulier par les variations des probabilités de transfert d'énergie en fonction des distances entre les sensibilisateurs et les activateurs.Les probabilités de transfert d'énergie varient respectivement en $\frac{1}{[R_{SA}]^6}$, $\frac{1}{[R_{SA}]^8}$, et en $\frac{1}{[R_{SA}]^{10}}$ pour les interactions de type dipole électrique - dipole électrique, dipole électrique - quadrupole électrique et quadrupole électrique - quadrupole électrique.

Les interactions d'échange se manifestent lorsque les distances S-A sont suffisament faibles pour qu'il y ait échange électronique entre sensibilisateur et activateur. Celui-ci peut avoir lieu directement ou indirectement par l'intermédiaire des ligandes (Super échange en magnétisme)

Remarque : Les transferts S $\rightarrow$ A sont applicables au cas S $\rightarrow$ S.

3.2.2 -Mise en évidence d'un transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Tb^{3+} dans les orthophosphates

Les résultats expérimentaux du paragraphe 2.2.2 induisent l'existence d'un transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Tb^{3+} dans les orthophosphates de type monazite. Voici les principaux points qui mènent à cette conclusion.

1) Les figures 26a et 26b représentent les variations d'intensité de l'émission de Tb^{3+} sous excitation constante en fonction de la concentration en Ce^{3+} L'examen de ces figures conduit à constater que l'introduction de Ce^{3+}, même en faible quantité dans ces composés, renforce considérablement l'émission de Tb^{3+}. Si l'intensité du terbium varie avec sa concentration (figures 11.12;13a) elle varie également avec la teneur en cérium.

2) L'étude des spectres d'excitation des composés mixtes représentés sur les figures 29 et 30 confirme aussi cette influence. Comme précédemment, on voit que l'intensité de l'ion Tb^{3+} varie avec la concentration du cérium. On observe d'autre part un déplacement assez net du maximun vers les grandes longueurs d'onde : il se situe vers 2 800 Å pour les composés les plus riches en lanthane ou en thorium et en strontium et vers 3 000 Å pour $CePO_4$:Tb. Ces spectres sont à rapprocher de ceux de l'ion Ce^{3+} (figures 23 et 24) : Ils présentent avec ces derniers une similitude remarquable.

3) On peut souligner en dernier lieu, l'interêt des mesures des variations de l'intensité de fluoréscence du cérium en fonction de la concentration en terbium. Par la figure 34, nous voyons que l'émission de Ce^{3+} diminue très rapidement en introduisant Tb^{3+} en faible quantité dans les orthophosphates.

L'ensemble de ces observations s'interprète de façon cohérente et satisfaisante par l'existence d'un transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Tb^{3+} dans les orthophosphates étudiés.

3.2.3. -Discussion des résultats expérimentaux

A) Détermination du type de transfert Ce^{3+} Tb^{3+}

Le cerium (sensibilisateur) emettant dans le proche ultraviolet et le terbium (activateur) absorbant dans cette région, on peut penser à priori que le transfert d'énergie S → A est du type radiatif. En réalité, par l'examen des résultats expérimentaux exposés précedemment nous allons montrer que cette explication ne peut être retenue.

Rappelons que le transfert radiatif, pour être éfficace, requiert un recouvrement spectral important des bandes d'émission du sensibilisateur et d'absorption de l'activateur. De plus, le sensibilisateur doit être un bon emetteur dans la région spectrale d'excitation de l'activateur et ce dernier doit absorber fortement. (25). Nous avons supperposé aux spectres d'excitation du terbium , l'émission du cérium sur les figures 35 et 36 pour les composés $LaPO_4$:Tb et $Th_{0,5}Sr_{0,5}PO_4$:Tb. Il est immédiat de voir que les conditions pour un transfert radiatif ne sont pas remplies dans ce cas d'orthophosphates coactivés en Tb^{3+} et en Ce^{3+} . En effet si le cérium est un bon émetteur, ses bandes d'émission (vers 3 I50 Å et 3 400 Å) sont situées dans une zone ou il n'existe pas de bandes d'absorption éfficaces du terbium. Les deux bandes d'excitation représentées sur les deux figures 35 et 36 correspondent à des transitions $4f \leftrightarrow 4f$ et sont faibles.

Il faut ajouter que si un transfert radiatif avait lieu dans les composés $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ et $Th_{\frac{1-x-y}{2}}Sr_{\frac{1-x-y}{2}}Ce_xTb_yPO_4$ l'intensité maximale d'émission de Tb^{3+} devrait être obtenue avec la concentration x pour laquelle l'émission du cérium lui-même est la plus intense; cette concentration x est de l'ordre de 0,06 dans $La_{1-x}Ce_xPO_4$ et 0,15 dans $Th_{\frac{1-x}{2}}Sr_{\frac{1-x}{2}}Ce_xPO_4$. Elle est très differente de la concentration optimale trouvée pour l'émission du terbium sensibilisé par Ce^{3+}. Celle ci est de 0,30 dans la serie à base de lanthane (figure 26a) et 0,40 dans la serie à base de thorium et de strontium (figure 26b).

Nous pensons conclure que le transfert d'énergie entre ces deux ions n'est pas du type radiatif.

Quand à la question de savoir si le mécanisme de transfert d'énergie est lié à des interactions dipolaires ou à des interactions d'échange, elle n'est pas facile à trancher. Néanmoins, le fait que l'intensité de fluorescence optimale de Tb^{3+} soit obtenue pour une concentration en cérium élevée, comme nous venons de le voir précédemment, ce qui correspond pratiquement à la présence d'un atome de cérium au moins dans chaque maille cristalline, indique que les transferts s'opèrent surtout à courte distance. Ceci caractérise les interactions d'échange et nous incite à penser que c'est ce type d'interactions qui est le plus probable pour nos composés mixtes.

Les courbes des intensités de fluorescence d'un ion en fonction de sa concentration mettent donc bien en évidence les variations des distances d'interactions. Dans le paragraphe suivant en plus des interactions Ce — Tb, nous considerons les interactions Tb — Tb et Ce — Ce.

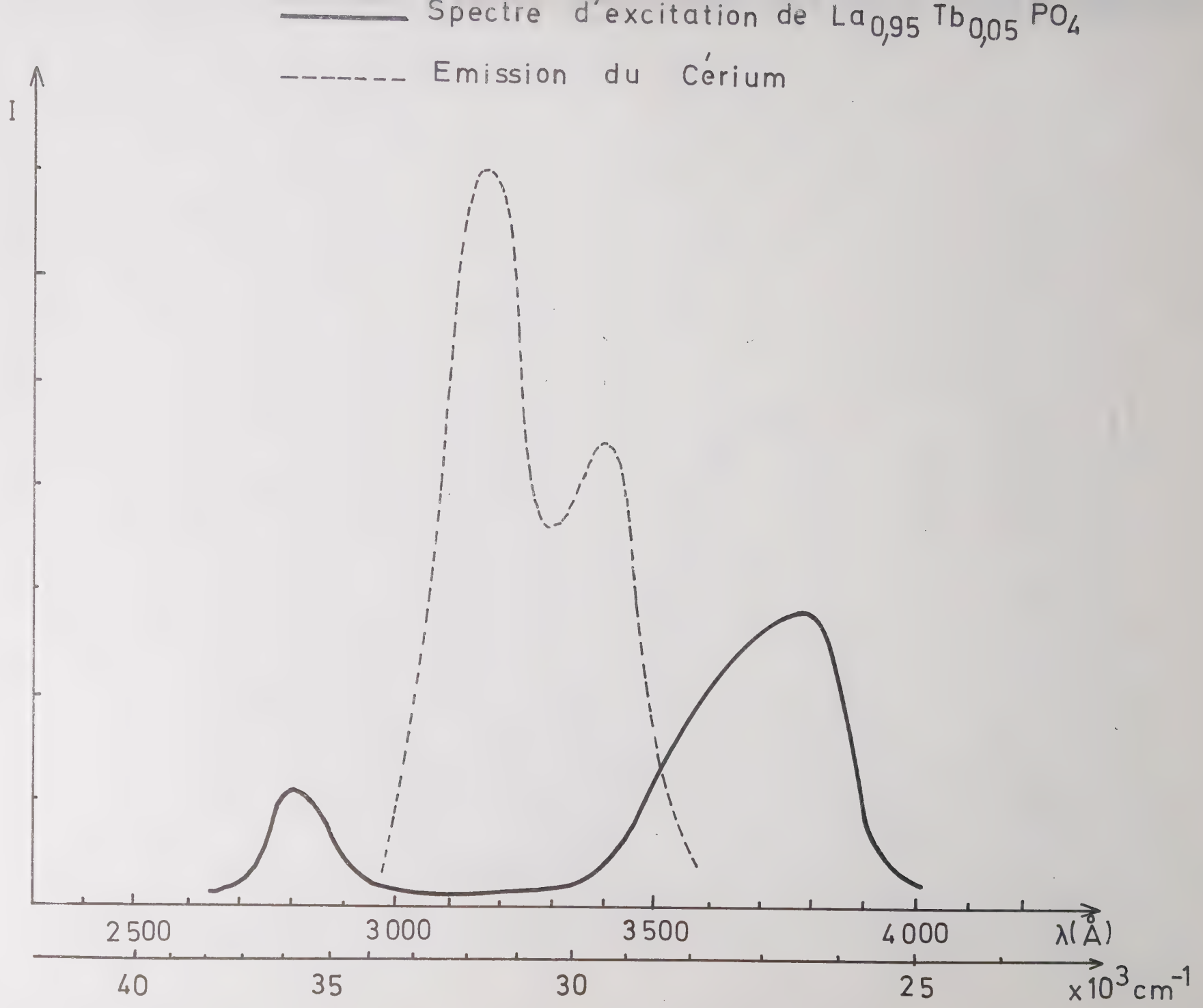

Spectre d'excitation de $La_{0,95}Tb_{0,05}PO_4$
Emission du Cérium
I
2 500
3 000
3 500
4 000
λ(Å)
40
35
30
25
x10³cm⁻¹

figure : 35

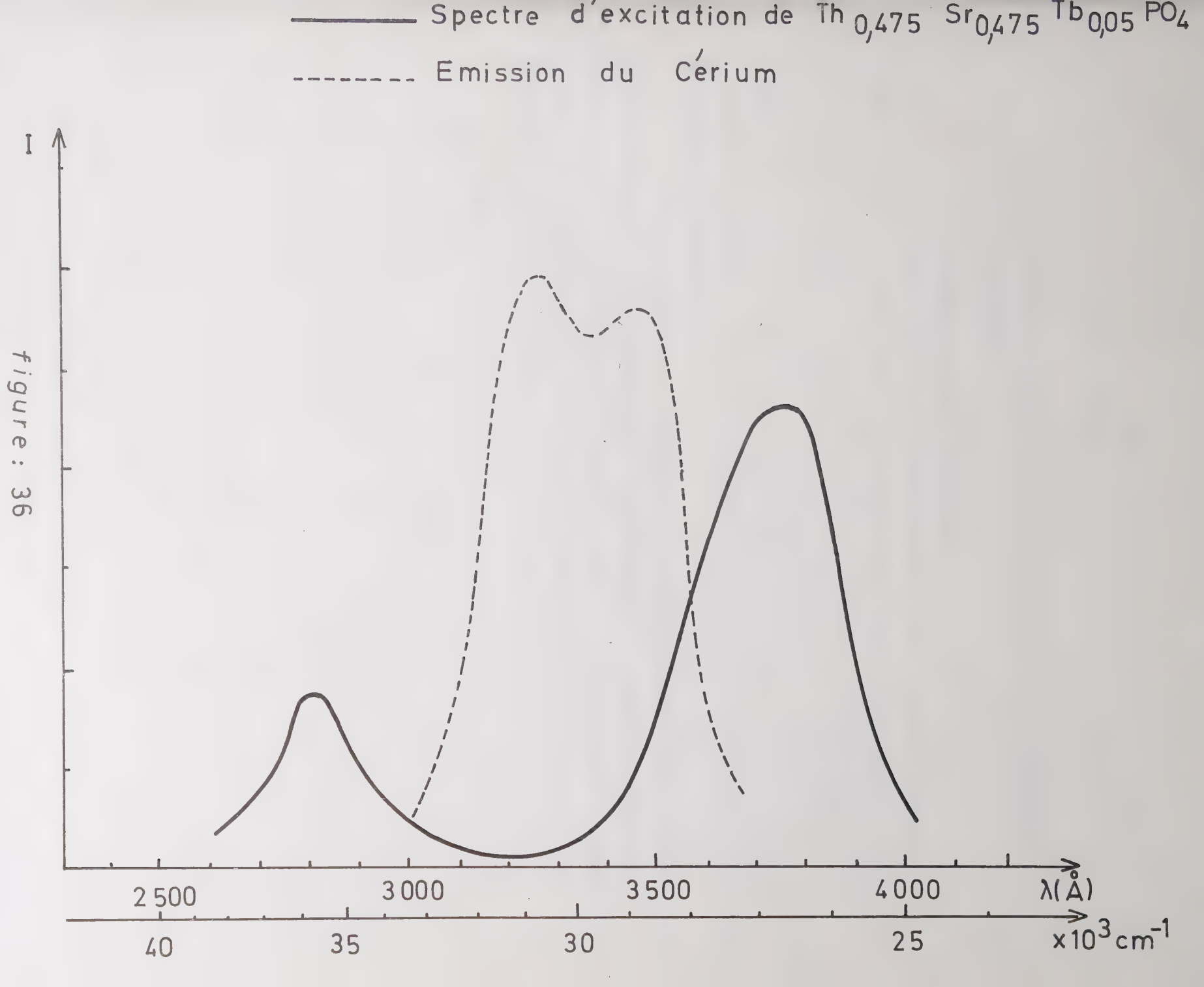

Spectre d'excitation de $Th_{0,475}\ Sr_{0,475}\ Tb_{0,05}\ PO_4$
Emission du Cérium
I
2 500
3 000
3 500
4 000
λ(Å)
40
35
30
25
x10³cm⁻¹

figure : 36

B) Interprétation des interactions Ce-Ce, Tb-Tb, Ce-Tb dans les orthophosphates.

1) Eléments cristallographiques.

Les orthophosphates de lanthanides $LnPO_4$ où Ln désigne un élément du groupe des terres cériques sont de structure monoclinique (type monazite). ($a \simeq 6{,}8$ Å, $b \simeq 7$ Å, $c \simeq 6{,}4$ Å, $\beta \simeq 103°$). Ils sont de structure quadratique (type xénotime) lorsque Ln désigne un élément du groupe des terres yttriques ($a \simeq 6{,}9$ Å, $c \simeq 6{,}2$ Å, $\beta = 90°$). Les paramètresde la maille cristalline étant très vois voisins et le nombre de molécules 4 étant le même dans chaque cas, il n'est pas interdit de considérer que la maille cristalline de la monazite est dérivée de celle du xénotime par déformation.

Lorsqu'un ion actif (lanthanide), central, est pris comme référence, on peut considérer que ses proches voisins (lanthanides) sont succéssivement aux nombres de 4, de 12,(4+8) et de 16, (4+8+4) (figure 37). Ces différents nombres de proches voisins sont appelés Z. Nous avons calculé les distances approximatives R_{A-B} ion référentiel (A)-proches voisins (B) pour ces differents Z.

Z	R_{A-B} (Å)
4	$\sim$ 4
12 { 4 8	$\sim$ 4 $\sim$ 6
16 { 4 8 4	$\sim$ 4 $\sim$ 6 $\sim$ 6

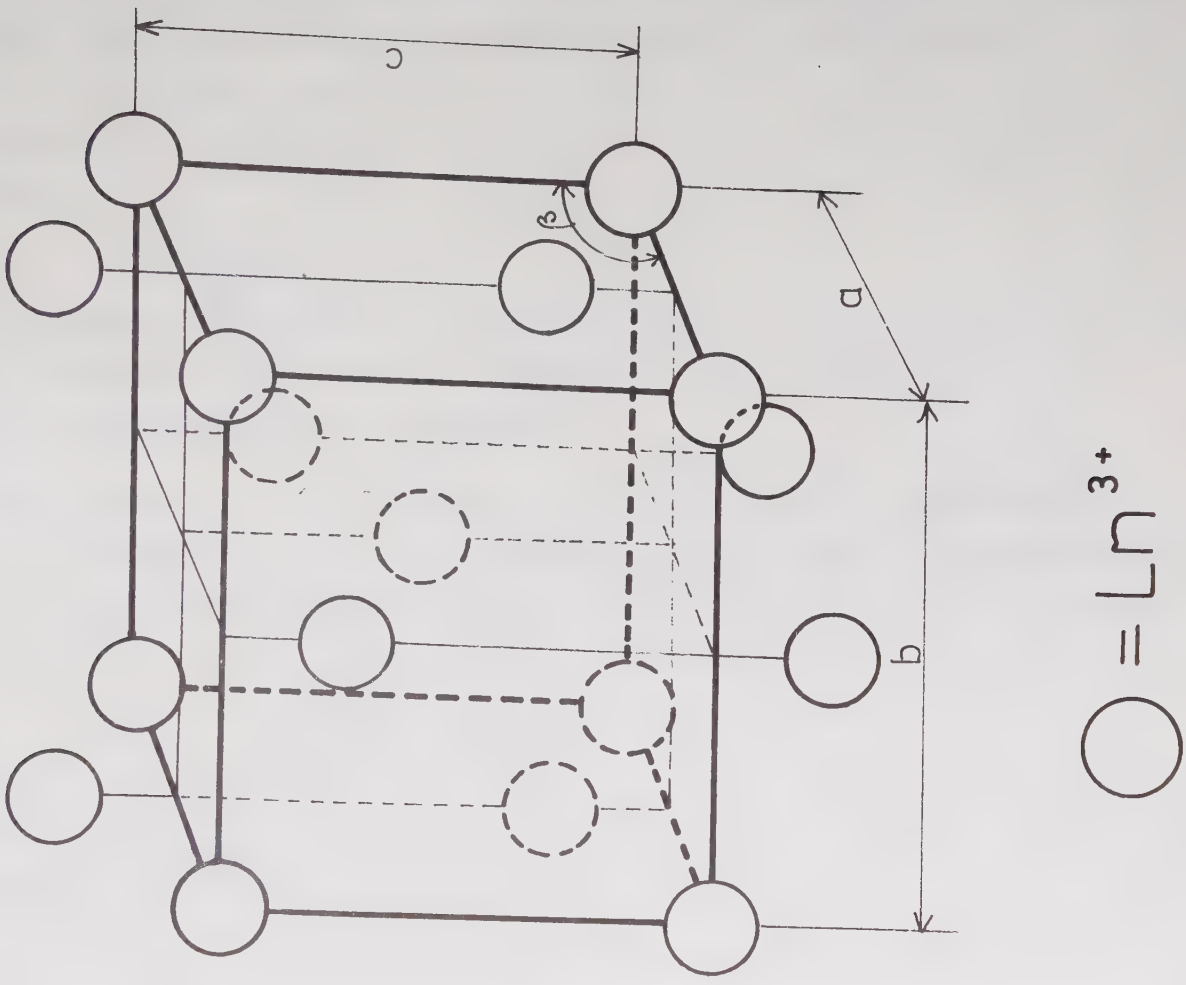


figure : 37

2) Analyse statistique.

a) Eléments mathématiques relatifs à l'analyse statistique.

Dans les composés étudiés, les atomes sont considérés statistiquement indépendants les uns des autres et occupent des positions équivalentes.

La relation générale pour détèrminer la probabilité pour qu'un ion actif ait n proches voisins avec Z places disponibles pour ces voisins est (26) :

$$C_n = \left[\frac{Z!}{n!(Z-n)!}\right] X^{n+1} (1-X)^{Z-n}$$

Z est le nombre de proches voisins possibles pouvant être substitués;
n est le nombre d'ions actifs substituant les proches voisins;
X est la concentration d'ions actifs.

Le terme factoriel n'est valable que pour le même arrangement, c'est à dire pour lequel l'ion actif possède le même nombre de proches voisins.

Cette relation est établie à partir de la loi binomiale :

$$P_{(n)} = \frac{Z!}{n!(Z-n)!} \cdot p^n \cdot q^{Z-n}$$

$P_{(n)}$ est la probabilité pour obtenir n atomes parmi Z se trouvant dans deux états s'excluant mutuellement de probabilité p et q avec $\frac{Z!}{n!(Z-n)!}$ manières de placer ces n atomes.

En annulant la dérivée première $C'_n = 0$, on déterminera la valeur X du maximum de la fonction.

$$C'_n = \frac{Z!}{n!(Z-n)!} \left[(n+1)X^n (1-x)^{Z-n} - X^{n+1} (Z-n)(1-X)^{Z-n-1}\right]$$

Le terme $\frac{Z!}{n!(Z-n)!}$ étant constant, le calcul $C'_n = 0$ se fait sur le deuxième facteur. On en déduit :

$$X = \frac{n+1}{Z+1}$$

b) Application aux problèmes d'interaction entre lanthanides

Nous allons envisager trois cas particuliers d'importance :

-Cas d'ions isolés emetteurs :

Dans ce cas on considère que les ions actifs émettent isolement et qu'aucun autre ion actif ne se trouve placé dans un des Z sites possibles. D'où n = 0.

On a : $C_{(0)} = X\,(1-X)^{Z}$

Lorsqu'un autre ion actif vient substituer un des Z proches voisins, la fluorescence de l'ion central disparait. La concentration en ions actifs correspondant à la fluorescence maximum est donnée par la relation :

$$X = \frac{1}{Z+1}$$

-Cas de paires d'ions émetteurs :

On considère dans ce cas un couple d'ions actifs émetteurs, placés dans deux sites voisins du réseau : n = 1

On a : $C_{(1)} = Z\,X^{2}\,(1-X)^{Z-1}$

Lorsqu'un deuxième ion actif se place parmi les Z-1 places disponibles, la fluorescence du couple d'ions disparait. La concentration en ion actif correspondant à la fluorescence maximum est donnée par la relation :

$$X = \frac{2}{Z+1}$$

-Mélange d'ions isolés émetteurs et de paires d'ions émetteurs.

Lorsque les ions isolés et les paires d'ions émettent avec une égale intensité, le maximum d'émission est déterminé en faisant la somme des deux fonctions $C_{(0)}$ et $C_{(1)}$. On obtient :

$$C_{(0,1)} = C_{(0)} + C_{(1)}$$

La concentration maximum X est donnée par la relation :

$$X = \frac{-(Z-2) - \sqrt{Z(5Z-4)}}{2\,(1-Z^2)}$$

Nous avons représenté graphiquement les fonctions $C_{(0)}$, $C_{(1)}$ et la somme $C_{(0,1)}$ sur les figures 38 et 39 avec Z = 4, I2, I6; et $0 < X < 1$.

Le tableau VII donne les valeurs de X pour $C_{(0)}$, $C_{(1)}$ et $C_{(0,1)}$ avec Z = 4, I2, I6, les configurations ainsi que les distances ion référentiel - proche voisin.

Z = 4

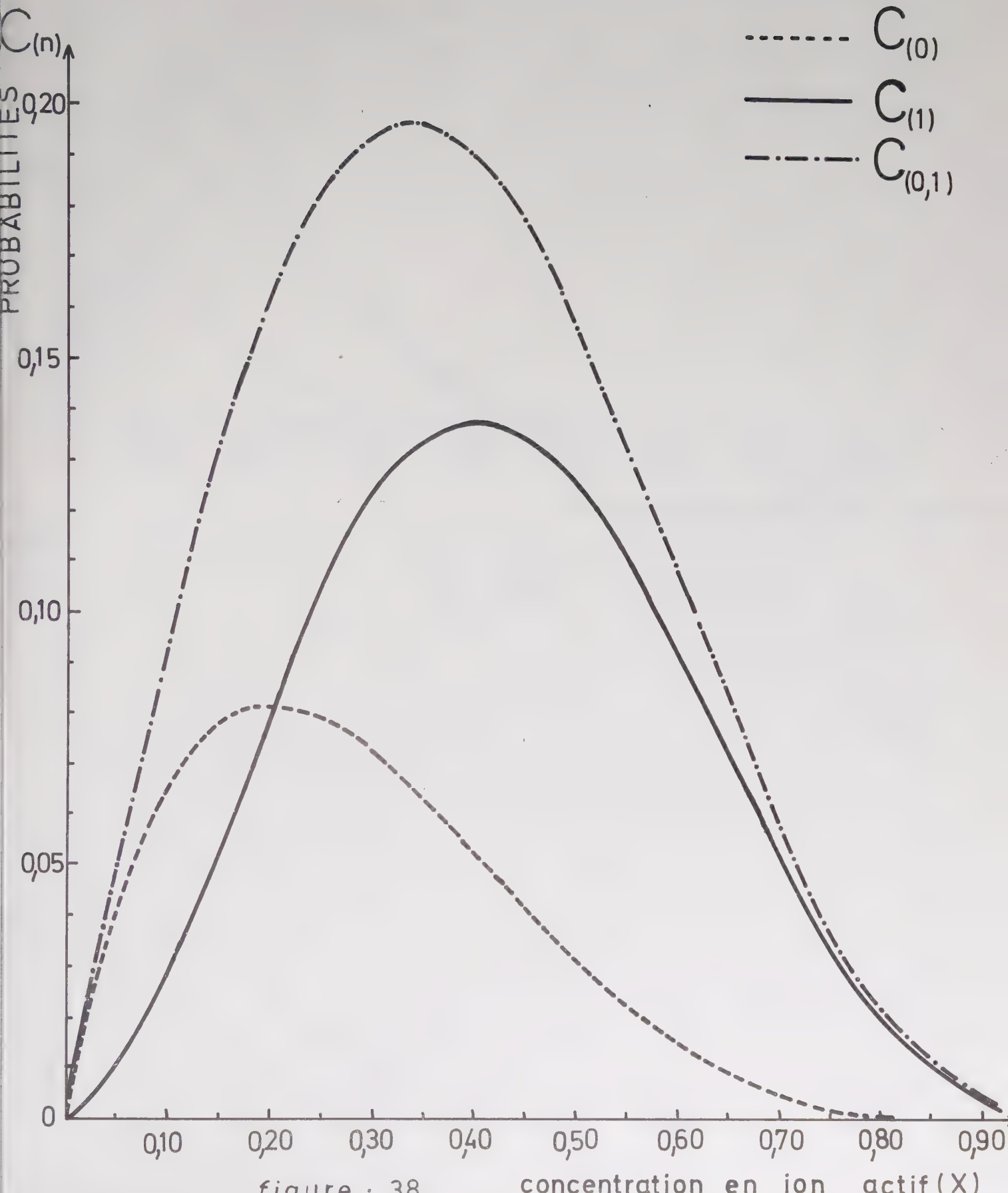
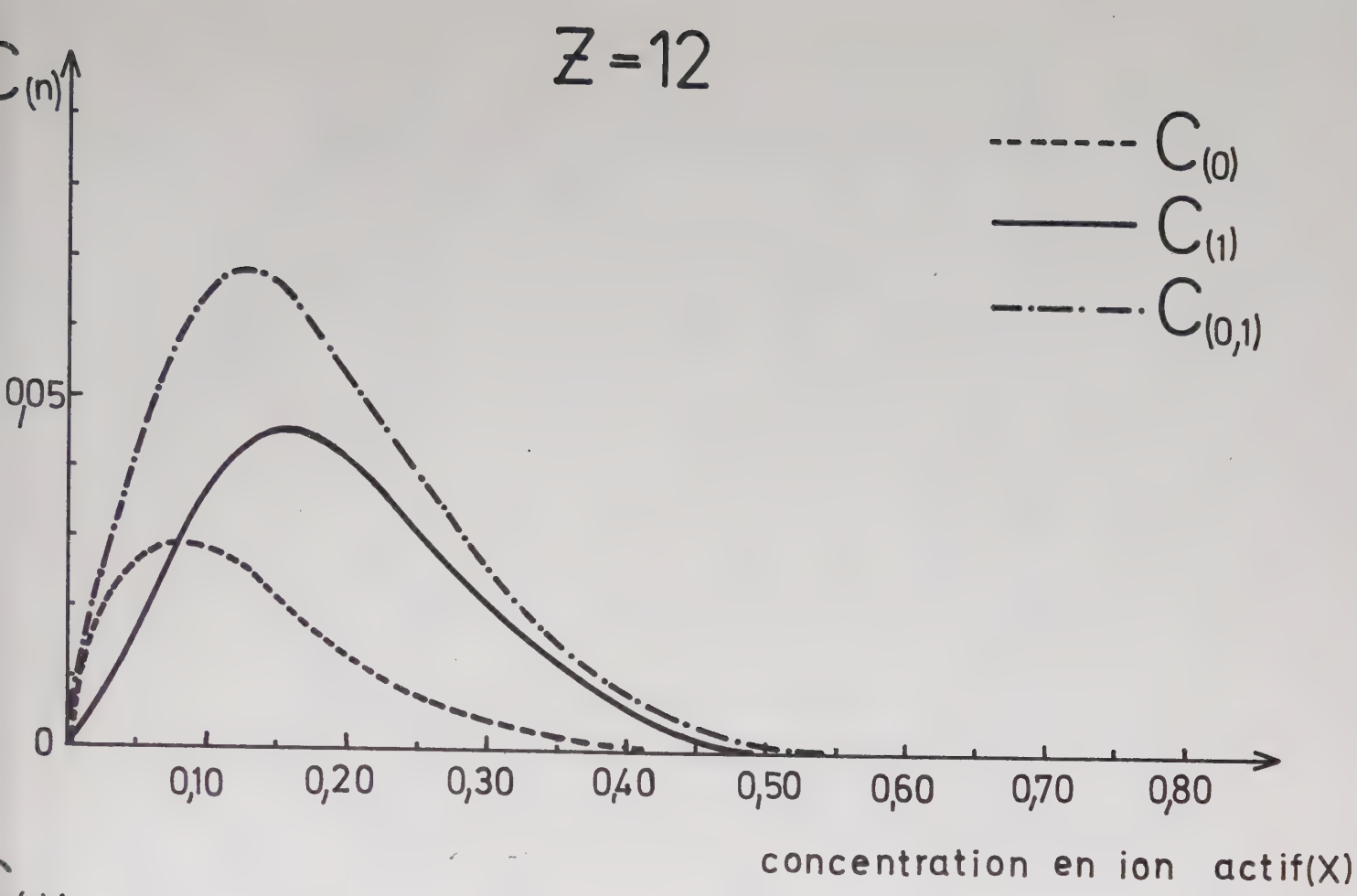

C(n)
PROBABILITES
0,20
0,15
0,10
0,05
0
C(0)
C(1)
C(0,1)
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
concentration en ion actif (X)

figure : 38


Z = 12
C(n)
C(0)
C(1)
C(0,1)
0,05
0
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
concentration en ion actif(X)

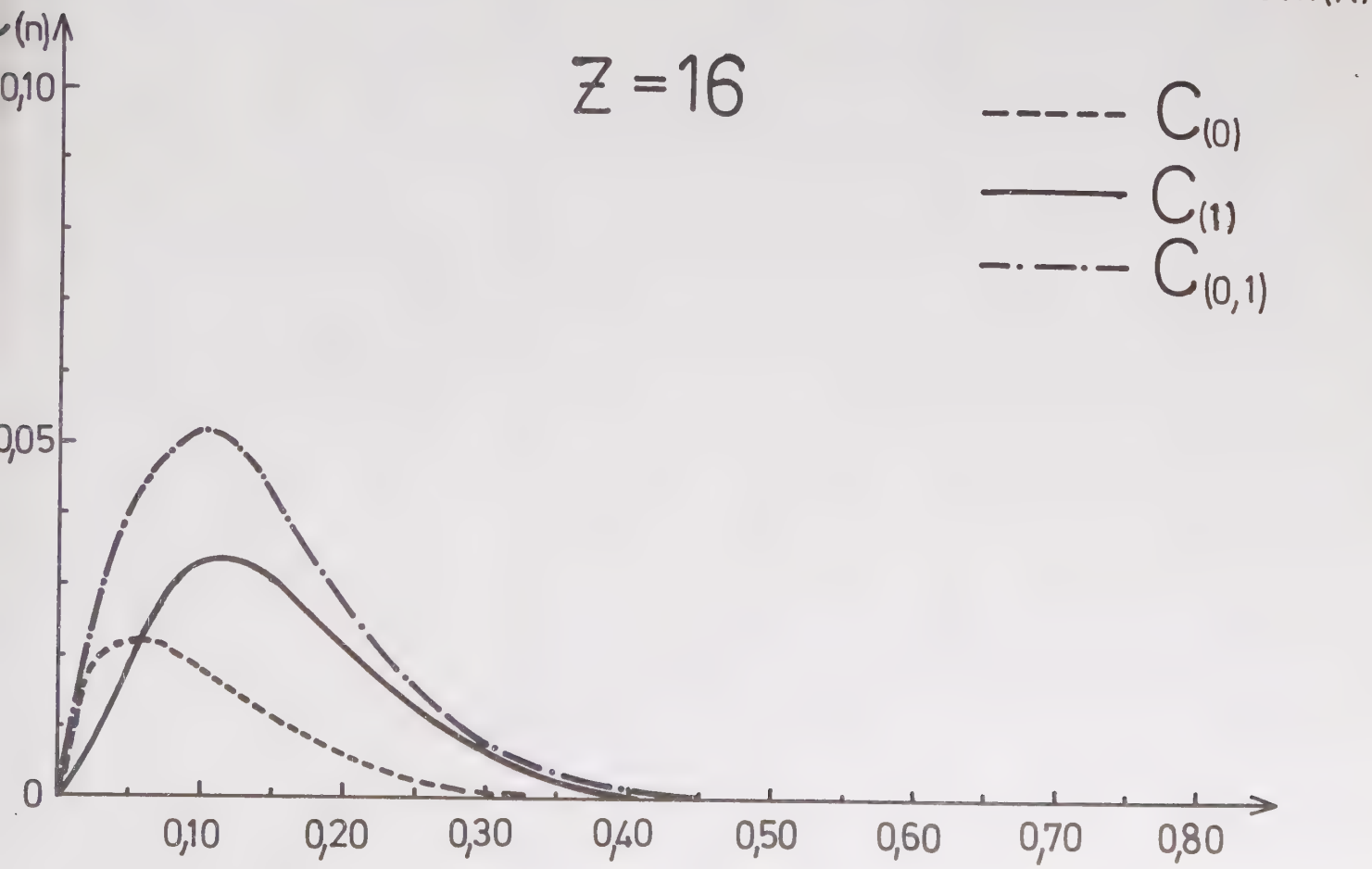

Z = 16
C(n)
0,10
C(0)
C(1)
C(0,1)
0,05
0
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
concentration en ion actif(X)

figure : 39

TABLEAU VII

Z	$C_{(0)}$				$C_{(1)}$				$C_{(0,1)}$			
	X	configuration	R(Å) R_{A-A}	R(Å) R_{A-B}	X	configuration	R(Å) R_{A-A}	R(Å) R_{A-B}	X	configuration	R(Å) R_{A-A}	R(Å) R_{A-B}
4	0,20	$A\ B_4$	0	~ 4	0,40	$A_2\ B_3$	~ 4	~ 4	0,33	$A\ B_4$ + $A_2\ B_3$	0 ~ 4	~ 4 ~ 4
12	0,075	$A\ B_{12}$	0	~ 4 ~ 6	0,15	$A_2\ B_{11}$	~ 4 ~ 6	~ 4 ~ 6	0,13	$A\ B_{12}$ + $A_2\ B_{11}$	0 ~ 4 ~ 6	~ 4 ~ 6 ~ 6
16	0,06	$A\ B_{16}$	0	~ 4 ~ 6	0,12	$A_2\ B_{15}$	~ 4 ~ 6	~ 4 ~ 6	0,10	$A\ B_{16}$ + $A_2\ B_{15}$	0 ~ 4 ~ 6	~ 4 ~ 6 ~ 6

$A = Tb^{3+}, Ce^{3+}.$

$B = La^{3+}, (La^{3+}_{1-y} Ce^{3+}_{y}), Ce^{3+}.$

$B = (Th^{4+}_{0,5} Sr^{2+}_{0,5}), \left[(Th^{4+}_{0,5} Sr^{2+}_{0,5})_{1-y}\ Ce^{3+}_{y}\right], Ce^{3+}.$

3) Interprétation des résultats expérimentaux.

Sur la base des données du paragraphe précédent l'interprétation des résultats consiste à adapter la valeur expérimentale des maxima d'émission de Ce^{3+} ou de Tb^{3+} dans différents environnements, à celle obtenue par analyse statistique. La conclusion que nous pouvons déduire pour chaque cas est la nature des mécanismes d'émission des ions actifs, c'est à dire l' émission d'ions isolés ou de paires, ou les deux simultanément.

Le tableau VIII récapitule l'ensemble de nos résultats qui concernent cette question; nous pouvons remarquer les éléments suivants :

a) Emission de Ce^{3+}

Dans l'orthophosphate de lanthane $La_{1-x}Ce_xPO_4$, la concentration x correspondant à la fluorescence maximum est de 0,06. Le cérium inclus dans cette matrice émet isolement. Le cérium est entouré de I6 ions lanthane :d'où la configuration $Ce\ La_{I6}$

Dans l'orthophosphate de thorium et de strontium $Th_{\frac{1-x}{2}}\ Sr_{\frac{1-x}{2}}Ce_xPO_4$ x = 0,15. L'émission a lieu par paires. La distance Ce-Ce est comprise entre 4 et 6 Å. La configuration est $Ce_2\ (Th_{0,5}Sr_{0,5})_{11}$.

b) Emission de Tb^{3+}

§. Excitation : 3100-3800 Å

Dans ce domaine d'excitation, l'émission de Tb^{3+}, même en présence de Ce^{3+}, a lieu toujours par paires. Quelque soit le composé, la concentration x correspondant à la fluorescence maximum est égale à 0,12. La configuration est $Tb_2\ Ln_{15}$ où Ln = La^{3+}, Ce^{3+}, $(La^{3+}_{1-y}\ Ce^{3+}_y)$, $(Th^{4+}_{0,5}Sr^{2+}_{0,5})$, $(Th^{4+}_{\frac{1-y}{2}}\ Sr^{2+}_{\frac{1-y}{2}}\ Ce^{3+}_y)$. La distance Tb-Tb se situe entre 4 et 6Å.

&. Excitation : 2300-3100 Å

Commele montrent les résultats expérimentaux du paragraphe 2.2.2. l'influence de la présence du cérium conduit à supposer que le couplage Tb-Ce est prépondérant sur le couplage Tb-Tb.

Tout d'abord en absence de cérium ,et comme précédemment, dans ce domaine d'excitation l'émission du terbium a lieu par paires dans l'orthophosphate de lanthane, et par paires plus isolés dans l'orthophosphate de thorium et de strontium. La distance des ions terbium dans les couples est comprise entre 4 et 6Å. Par contre, la substitution du lanthane par du cérium provoque l'éloignement des ions terbium. L'émission par paires de Tb^{3+} dans La PO_4 devient une émission d'ions isolés dans Ce PO_4 : Tb.

Lorsque la concentration en terbium est faible ($x < 0,06$) on ne peut obtenir des rendements de fluorescence importants, que si la concentration en cérium est élevée. Il faut donc que la probabilité pour qu'un ion terbium possède un ion cérium comme proche voisin soit grande.

On peut conclure que les distances Tb-Ce sont comprises entre 4 et 6 Å.

Etant donné l'ordre de grandeur des distances Tb-Tb, Ce-Ce (lorsqu'il y a émission par paires) et Tb-Ce, on peut induire que les interactions font intervenir des processus d'échanges (ou super échanges en magnétisme).

TABLEAU VIII

COMPOSES		EXCITATION: $2300 < \lambda_{(Å)} < 3100$				EXCITATION: $3100 < \lambda_{(Å)} < 3800$			
		X pour I max	$C_{(n)}$	Z	configuration	X pour I max.	$C_{(n)}$	Z	configuration
Emission de Tb^{3+}	$La_{1-X}\ Tb_X\ PO_4$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2\ La_{15}$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2\ La_{15}$
	$La_{0,7-X}Ce_{0,3}Tb_XPO_4$	0,10	$C_{(0,1)}$	16	$Tb\ La_{11}\ Ce_5$ + $Tb_2\ La_{10}\ Ce_5$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2La_{10}\ Ce_5$
	$La_{0,2-X}Ce_{0,8}Tb_XPO_4$	0,075	$C_{(0)}$	12	$Tb\ La_2\ Ce_{10}$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2La\ Ce_{14}$
	$Ce_{1-X}\ Tb_X\ PO_4$	0,06	$C_{(0)}$	16	$Tb\ Ce_{16}$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2\ Ce_{15}$
	$Th_{\frac{1-X}{2}}\ Sr_{\frac{1-X}{2}}\ Tb_X\ PO_4$	0,13	$C_{(0,1)}$	12	$Tb\ (Th_{0,5}Sr_{0,5})_{12}$ + $Tb_2(Th_{0,5}Sr_{0,5})_{11}$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2(Th_{0,5}Sr_{0,5})_{15}$
	$Th_{0,3-\frac{X}{2}}Sr_{0,3-\frac{X}{2}}Ce_{0,4}Tb_XPO_4$	0,10	$C_{(0,1)}$	16	$Tb(Th_{0,5}Sr_{0,5})_{10}Ce_6$ + $Tb_2(Th_{0,5}Sr_{0,5})_9\ Ce_5$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2(Th_{0,5}Sr_{0,5})_8\ Ce_7$
	$Th_{0,1-\frac{X}{2}}Sr_{0,1-\frac{X}{2}}Ce_{0,8}Tb_XPO_4$	0,075	$C_{(0)}$	12	$Tb\ (Th_{0,5}Sr_{0,5})_2\ Ce_{10}$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2(Th_{0,5}Sr_{0,5})\ Ce_{14}$
	$Ce_{1-X}\ Tb_X\ PO_4$	0,06	$C_{(0)}$	16	$Tb\ Ce_{16}$	0,12	$C_{(1)}$	16	$Tb_2\ Ce_{15}$
Emission de Ce^{3+}	$La_{1-X}\ Ce_X\ PO_4$	0,06	$C_{(0)}$	16	$Ce\ La_{16}$				
	$Th_{\frac{1-X}{2}}\ Sr_{\frac{1-X}{2}}\ Ce_X\ PO_4$	0,15	$C_{(1)}$	12	$Ce_2\ (Th_{0,5}Sr_{0,5})_{11}$				

CONCLUSION

Nous avons préparé des orthophosphates de structure monazite, en vue d'étudier les interactions entre lanthanides.

Après avoir mis au point plusieurs méthodes de préparations et controlé la bonne cristallisation des composés, nous avons étudié la fluorescence des ions terbium, cérium, et des deux simultanément dans les orthophosphates La PO_4 et $Th_{0,5}\ Sr_{0,5}\ PO_4$.

L'intensification des raies d'émission du terbium due à la présence du cérium à été montrée. Elle est le résultat d'un transfert d'énergie entre Tb^{3+} et Ce^{3+}. Nous avons mis en évidence ce transfert d'énergie à l'aide des mesures des variations d'intensité d'émission de l'ion terbium en fonction de la concentration de l'ion cérium, et de l'analogie des spectres d'excitation des composés activés au cérium seul et activés avec du terbium et du cérium.

Nous avons recherché les composés les plus intenses en faisant varier les distances Tb-Tb, Ce-Ce et Tb-Ce. Dans le cas des composés mixtes nous avons déterminé le maximum d'intensité :

a) Lorsque la concentration en terbium était définie, en faisant varier la concentration du cérium.

b) Lorsque la concentration en cérium était définie, en faisant varier la concentration du terbium.

L'interprétation des résultats a consisté à adapter la valeur expérimentale des maxima d'émission à celle obtenue par analyse statistique. Nous avons déduit pour chaque cas la nature des mécanismes d'émission :

1) Emission par paires de terbium dans La PO_4 et $Th_{0,5}\ Sr_{0,5}\ PO_4$

2) Emission par cérium isolés dans La PO_4
   Emission par paires de cérium dans $Th_{0,5}\ Sr_{0,5}\ PO_4$

3) Mise en évidence du couple Tb-Ce dans les deux series de composés.

Les distances d'interactions comprises entre 4 et 6 Å ont permis d'induire que des processus d'échanges électroniques devaient être retenus.

Excepté l'auto-extinction du cérium par concentration qui est différente dans $Th_{0,5}\ Sr_{0,5}\ PO_4$, l'étude de la série a base de thorium et strontium a permis de vérifier l'ensemble des résultats obtenus avec la serie a base de lanthane.

REFERENCES

1 - CANNERI
Gazz. Chem. ital. 56, (450-454), 1926

2 - BYERS et AUDRIETH
Tech. Report University of Illinois March 15 (1950) N60, RI 71

3 - ATANASIU et BABAR
Bull. Sect. Scie. Acad. Roumaine 20, n° 1, 3, 32-34 (1938)

4 - PASCAL
Eléments des Terres Rares, Tome VII (volume 2) (p. 980)

5 - MOONEY
J. Chem. Phys., 16, 1003, (1948)

6 - MOONEY
Acta Crystallographica 3, (337-340), (1950)

7 -
a) PASCAL
Eléments des Terres Rares, Tome VII (volume 2), p. 977

b) GLYSZCYNSKY
Zeit. für Kristal, 101, 1, (1939)

c) PARISH W.
Amer. Miner. 24, 651, (1939)

d) KOKKOROS M.P.
Praktika der Athener Akadêmica 17, 163-174, (1942)

e) UEDA T.
Memoirs Call. Scie. Univ. Kyoto, 20, Ser. B, 227, (1953)

8 -
a) MOONEY, SLATER
Z. Krist. 117, 371, (1962)

b) JAULMES
Affinement de la structure de $LaPO_4$ (publication à paraître)

9 - CARRON
U. S. Geol. Survey Bull. 1036, M 253 (1958)

10 -
a)BOWIE and HORNE
Min. Mag. 30, 93-99, (1953)

b)SCHWARTZ
Zeits. für anorg. und. allg. Chemie Bd. 334, Helf 3.4 (1964)

11 - J. LORIERS, R. HEINDL
6th Rare Earth Conference May 1967 - Gathingburg, 283-294

12 - K.S. THOMAS, S. SINGH and G.H. DIEKE
J. Chem. Phys. 38, 2180, (1963)

13 -
a)R.A. BUCHANAN, H.E. RAST, and H.H. CASPERS
J. Chem. Phys. 44, n° 11, (1966)

b)P.P. FEOFILOV
Opt. Spectry 6. 150, (1959)

c)M. DVIR and W. LOW
Proc. Phys. Soc. (London) 75, 136 (1960)

d)G. MANDEL, R.P. BAUMAN and E. BANKS
J. Chem. Phys. 33, 192, (1960)

e)A.A. KAPLYANSKII, V.M. MEDVEDEV and P.P. FEOFILOV
Opt. Spectry 14, 351 (1963)

f)Z.J. KISS
Phys. Revue 127, 718, (1962)

14 - R.C. ROPP
J. Electrochem. Soc. Vol. 115 n° 5, 531, (1968)

15 - E.U. CONDON and G.M. SHORTLEY
Theory of atomic spectra, university Press Cambridge (1935)

16a. B.G. WYBOURNE
Spectroscopic properties of Rare Earths Interscience Publishers (1965)

16b - G.F. KOSTER, J.DIMMOCK, R.WHEELER, H.STATZ.
Properties of the thirty two points groups. M.I.T.Press(1963)

17 - J.P. BRIFFAUT and J.P. DENIS
Phisica statu solidi,41, 781, (1970)

18 - T. FÖRSTER
Naturwissenchaften 6, 166, (1946)

19 - T. FÖRSTER
Ann.Physika 6, 2, 55, (1948)

20 - D.L. DEXTER
J. Cnem. Phys. 21, 836, (1953)

21a - KLICK C.C. and SCHULMAN J.H.
"Solid state physics", 9, Acad. Press, New-York

b - D. CURIE
"Luminescence cristalline" Dunod Paris, (1960)

22 - J. LORIERS, J. P. DENIS, J. P. BRIFFAUT
C. R. Acad. Scie. Paris, t.262, (497-499) série B (1966)

23 - J. JANIN, J.C. BOURCET, J. P. JORUS, N. BRAS
Bull.Socie. Fran. de Phys. p. 10 (2 août 1965)
Revue d'optique Vol. 8, (1965) p. 393-409)

24 - G. BLASS and A. BRILL
Journal of Chem. Phys. Vol. 47, n°6, p.(1920-1926) (1967)

25 - R. K. DATTA
J. Electrochem. Soc. 114, p. 1057, (1967)

26 - L. G. VAN HUITERT and L. F. JOHNSON
J. of Chem. Phys. Vol. 44 n° 9, p. 3514-3522, (May 1966)

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT D'UNIVERSITE

THESE DE : PHYSIQUE

NOM : Monsieur DENIS

Prénoms : Jean-Pierre

né le 24/9 19 38 à BOULOGNE-BILLANCOURT Dépt : SEINE

1ère THESE : Etude spectroscopique des ions Tb^{3+} et Ce^{3+} dans les orthophosphates de structure monazite.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT : M. MATTLER

EXAMINATEUR : M. FAYARD

EXAMINATEUR : M. JANIN

EXAMINATEUR : M. LORIERS

EXAMINATEUR : M. BRIFFAUT

Vu et Approuvé

PARIS, le 8 mai 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI

71-14